Année scolaire
1950-1951

THÈSE

N° 4

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'État)

PAR

Suzanne-Amélie LARCEBAU

LICENCIÉE ÈS SCIENCES

ASSISTANT A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

née au Boucau (Basses-Pyrénées), le 31 Août 1924

1° — Thèse : ETUDE ANALYTIQUE DU SULFATE ET DU CHROMATE DE BARYUM. APPLICATION TOXICOLOGIQUE.

2° — QUESTION PROPOSÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenue le Samedi 26 Mai 1951 devant la Commission d'examen.

MM. CASTAGNOU, professeur.. *Président*

CHELLE, professeur ..... } *Juges*

VITTE, professeur ..... .

LABAT, professeur honoraire

BORDEAUX

IMPRIMERIE E. DROUILLARD

3, PLACE DE LA VICTOIRE, 3

1951

LARCEBAU (Suzanne-Amélie)

Etude analytique du sulfate et du chromate de baryum. Application toxicologique. — Bordeaux, impr. E. Drouillard, 1951. In-8°, IV-89 p., fig.

(Thèse de pharmacie. Bordeaux. 1950-1951. N° 4.)

LARCEBAU (Suzanne-Amélie)

Etude analytique du sulfate et du chromate de baryum. Application toxicologique. — Bordeaux, impr. E. Drouillard, 1951. In-8°, IV-89 p., fig.

(Thèse de pharmacie. Bordeaux. 1950-1951. N° 4.)

LARCEBAU (Suzanne-Amélie)

Etude analytique du sulfate et du chromate de baryum. Application toxicologique. — Bordeaux, impr. E. Drouillard, 1951. In-8°, IV-89 p., fig.

(Thèse de pharmacie. Bordeaux. 1950-1951. N° 4.)

LARCEBAU (Suzanne-Amélie)

Etude analytique du sulfate et du chromate de baryum. Application toxicologique. — Bordeaux, impr. E. Drouillard, 1951. In-8°, IV-89 p., fig.

(Thèse de pharmacie. Bordeaux. 1950-1951. N° 4.)

Année scolaire
1950-1951

THÈSE

N° 4

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'État)

PAR

Suzanne-Amélie LARCEBAU

LICENCIÉE ÈS SCIENCES

ASSISTANT A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

née au Boucau (Basses-Pyrénées), le 31 Août 1924

1° — Thèse : ETUDE ANALYTIQUE DU SULFATE ET DU CHROMATE DE BARYUM. APPLICATION TOXICOLOGIQUE.

2° — QUESTION PROPOSÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenue le Samedi 26 Mai 1951 devant la Commission d'examen.

MM. CASTAGNOU, professeur.. *Président*

CHELLE, professeur ..... } *Juges*

VITTE, professeur ..... .

LABAT, professeur honoraire

BORDEAUX

IMPRIMERIE E. DROUILLARD

3, PLACE DE LA VICTOIRE, 3

1951

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

DOYEN HONORAIRE : M. DUPÉRIÉ.
DOYEN : M. PORTMANN. — **ASSESSEUR** : M. CHELLE.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. A. MANDOUL, PETGES, GUYOT, ANDÉRODIAS, ROCHER, LANDE, DUVERGEY, CARLES, LEURET, PÉRY, LABAT, CHARRIER, DUBREUIL, MACHEBŒUF.

PROFESSEURS :

	MM.
Clinique medicale	DUPÉRIÉ / CREYX
Clinique chirurgicale	PAPIN / MASSÉ
Clinique d'accouchements	RIVIERE
Clinique gynécologique	MAGENDIE
Anatomie pathologique et microscopie clinique	DE GRAILLY
Anatomie	VILLEMIN
Anatomie générale et histologie	MAYER
Hygiène et Clinique de la tuberculose	PIÉCHAUD
Médecine légale et médecine du travail	DERVILLÉE
Electroradiologie et clinique d'électricité médicale	REBOUL
Chimie	CHELLE
Matière médicale	GOLSE
Pharmacie	VITTE
Physiologie	FABRE
Clinique médicale des maladies des enfants	FONTAN
Zoologie et parasitologie	SIGALAS

	MM.
Médecine expérimentale	AUBERTIN
Clinique ophtalmologique	BEAUVIEUX
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	LOUBAT
Clinique des maladies infectieuses	N...
Chimie biologique et médicale	TAYEAU
Physique médicale et pharmaceutique	PIFFAULT
Médecine coloniale et Clinique des maladies exotiques	BONNIN
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	JOULIA
Clinique des maladies des voies urinaires	DARGET
Clinique des maladies nerveuses et mentales	DELMAS-MARSALET
Clinique d'oto-rhino-laryngologie	PORTMANN
Toxicologie et hygiène appliquée	CASTAGNOU
Clinique odonto-stomatologique	DUBECQ
Botanique et cryptogamie	GIRARD
Thérapeutique	BROUSTET

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

MM. PERRENS (Maladies mentales), DUFOUR (Anatomie), MESNARD (Pharmacie), BLANQUET (Physique pharmaceutique).

MAITRES DE CONFÉRENCES AGRÉGÉS :

	MM.
Parasitologie	PAUTRIZEL
Physiologie	Mlle ROUGIER
Bactériologie	MOUSTARDIER

	MM.
Pharmacie (1re Section)	R. GOLSE
Pharmacie (2e Section)	MASQUELIER
Pharmacie (3e Section)	CAZAUX

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.
Médecine générale	SARIC / DUBARRY / F.-J.TRAISSAC / BERGOUIGNAN / LENG-LÉVY
Chirurgie générale	POUYANNE / LAUMONIER / CHAVANNAZ
Obstétrique	MAHON / CHASTRUSSE

	MM
Ophtalmologie	BESSIÈRE
Oto-rhino-laryngologie	DESPONS
Dermatologie et syphiligraphie	LE COULANT
Pédiatrie et puériculture	VERGER
Médecine légale et médecine du travail	L'ÉPÉE
Electro-radiologie	LACHAPÈLE
Odonto-stomatologie	MARONNEAUD
Urologie	LANGE

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.
Médecine opératoire	DUFOUR
Accouchements	CHASTRUSSE
Puériculture	VERGER / PERY
Législation pharmaceutique	POPLAWSKI / COUSTOU
Anatomie	RIGAUD
Chimie minérale	BABIN
Cryptogamie	LAUBIE

	MM.
Pharmacie galénique	MESNARD
Organographie et physiologie végétale	TEMPÈRE
Chimie biologique	NEUZIL
Pathologie chirurgicale	LAUMONIER / VILLAR
Zoologie pharmaceutique	BAILENGER
Hydrologie pharmaceutique	CAZAUX

Le Secrétaire de la Faculté : ROUGERIE.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A CEUX QUE J'AIME, QUE J'ESTIME ET QUE J'HONORE

A MES MAITRES

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. LABAT

PROFESSEUR HONORAIRE

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

CHEVALIER DE L'ORDRE DE LA SANTÉ PUBLIQUE

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

Mes années d'études doivent tout leur sens à la présence d'un Maître au savoir vaste et précieux, aux conseils toujours nuancés.
A vos côtés, j'ai acquis l'amour du laboratoire et du travail bien fait.
Permettez-moi de vous en remercier avec émotion et de vous apporter aujourd'hui le témoignage de ma vive et toute filiale affection.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR VITTE

PROFESSEUR DE PHARMACIE

PHARMACIEN DES HÔPITAUX

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR L. CHELLE

PROFESSEUR DE CHIMIE

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

CHEVALIER DE L'ORDRE DE LA SANTÉ PUBLIQUE

En reconnaissance de sa bonté et de sa bienveillance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR R. CASTAGNOU

PROFESSEUR DE TOXICOLOGIE ET HYGIÈNE APPLIQUÉE

PHARMACIEN DES HÔPITAUX PSYCHIATRIQUES

Ce sujet de thèse est vôtre. Tout au long de son élaboration vous m'avez prodigué vos critiques éclairées et délicates, votre aide attentive et sûre, sans lesquelles ce travail n'aurait pas émergé d'une honnête médiocrité.

Veuillez trouver ici l'expression de mon respectueux et profond attachement.

INTRODUCTION

La difficulté de la détection et du dosage toxicologique du baryum est bien connue, surtout après destruction nitro-sulfurique; cette difficulté provient : du pouvoir émétique de ses composés solubles, des très faibles quantités de baryum retenues dans les organes, du manque relatif de spécificité de ses réactions analytiques.

Nous nous en sommes personnellement aperçue à propos d'une série de recherches effectuées sur des organes d'animaux intoxiqués par le carbonate de baryum, recherches qui nous furent demandées par un étudiant en médecine [126, 127].

Aussi, tenons-nous à mentionner avant toute chose la technique que nous avons employée et les observations que nous avons faites, car ce sont elles qui nous ont conduite à entreprendre le travail qui fait l'objet de cette thèse.

Technique. — La technique utilisée fut celle de Barthe et Labat qui, nous le rappelons, comporte essentiellement les temps suivants :

Dessiccation des organes à 100°. — Minéralisation au four à moufle sans addition d'oxydants. — Fusion alcaline des cendres avec un gros excès du mélange fondant CO_3Na_2 et CO_3K_2. — Reprise du résidu par un excès d'une solution diluée puis concentrée d'acide chlorhydrique. — Filtration quantitative du mélange. — Précipitation, dans le filtrat, de l'ion baryum sous forme de sulfate. — Récupération du précipité formé sur filtre sans cendres. — Lavage. — Dessiccation. — Incinération. — Pesée. — Corrections.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau suivant :

	Chat n° 1		Chat n° 2		Chat n° 3		Chat n° 4		Chien n° 1		Lapin n° 1	
CO_3Ba par kg.	0,60 g.		0,20 g.		0,20 g.		0,11 g.		0,20 g.		0,70 g.	
CO_3Ba total administré....	2,700 g.		0,926 g.		0,750 g.		0,360 g.		1,500 g.		1,350 g.	
	Ba dosé par kg. d'org.	CO_3Ba dans la totalité de l'org.	Ba dosé par kg. d'org.	CO_3Ba dans la totalité de l'org.	Ba dosé par kg. d'org.	CO_3Ba dans la totalité de l'org.	Ba dosé par kg. d'org.	CO_3Ba dans la totalité de l'org.	Ba dosé par kg. d'org.	CO_3Ba dans la totalité de l'org.	Ba dosé par kg. d'org.	CO_3Ba dans la totalité de l'org.
1 Foie	2,6	0,4	12,9	0,2	2,3	0,5	7,0	1,5	5,6	2,4	10,9	1,1
2 Rein	»	»	10,2	0,4	12,8	1,0	1,1	0,1	16,6	1,6	35,3	1,0
3 Estomac	0	0	1,3	0,5	»	»	0	0	0	0	8,8	0,25
4 Cerveau	»	»	14,3	0,4	15,1	0,5	25,6	3,1	6,5	0,7	740,4	19,9
5 Intestin grêle plus gros intestin...	30,6	6,5	0,8	0,2	14,1	4,5	839,8	271,8	9,1	0,6	124,0	222,9
6 Poumon et cœur	5,0	0,4	1,1	0,1	0,16	0,1	1,9	0,2	0	0	11,7 7,8	0,16 0,16
7 Sang	»	»	»	»	»	»	»	»	0	0	»	»
8 Total	»	7,3	»	1,7	»	6,6	»	276,7	»	5,3	»	305,57
9 CO_3Ba assimilé	»	0,8	»	1,1	»	1,6	»	1,8	»	4,0	»	2,77
10 $\frac{CO_3Ba \text{ dosé}}{CO_3Ba \text{ administré}}$	0,27 %		0,25 %		0,87 %		76,8 %		0,42 %		22,5 %	
11 Vomissements	+ + +		+ + +		+ + +		0		+ + +		+	

Cette méthode est longue et délicate. Est-elle bien spécifique, et quelle est sa valeur toxicologique ?

Dans nos expériences, le poids de sulfate de baryum pesé fut de l'ordre de quelques milligrammes, et même bien souvent de fractions de milligramme. Peut-on affirmer devant des poids aussi faibles qu'il s'agit uniquement de sulfate de baryum et que tout le baryum est présent sous forme de sulfate dans la pesée ?

La fusion alcaline et l'attaque chlorhydrique entraînent-elles, en effet, une ionisation de tout le baryum contenu dans l'échantillon ? Que devient, en outre, le calcium normal ? N'interfère-t-il pas dans la pesée sous forme de sulfate ?

Aucune expérimentation rigoureuse de chimie analytique n'a été effectuée à ce sujet.

Si l'ordre de grandeur des résultats est indubitable, il n'en reste pas moins que ces différents points, et bien d'autres encore, jettent pour nous un doute sur la valeur absolue de cette technique, la meilleure pourtant à l'heure actuelle.

C'est pourquoi nous avons entrepris de reconsidérer la question.

La technique de destruction nitrosulfurique étant la plus couramment utilisée, que se passe-t-il quand les organes à détruire contiennent du baryum ? Ce métal, quelle que soit la forme sous laquelle il se trouve, est définitivement minéralisé sous forme de sulfate, ainsi que les autres éléments métalliques normalement présents dans les organes (en particulier le calcium). Or, ces deux sulfates alcalino-terreux (ainsi que ceux de plomb et de strontium) sont insolubles dans l'eau; ils devraient donc théoriquement précipiter et être aisément recueillis. Mais leur solubilité est loin d'être négligeable et doit certainement intervenir dans une large mesure pour augmenter les difficultés de leur détection.

Pour le baryum, le problème se complique du fait :

— de la solubilité de son sulfate dans les milieux aqueux sulfuriques;

— de la nécessité de le séparer des autres sulfates métalliques insolubles, et en particulier du sulfate de calcium.

En supposant ces deux problèmes résolus, il reste en outre à résoudre la caractérisation analytique du baryum, qui ne peut être réalisée que sur l'ion métallique; on devra donc, au préalable, effectuer l'ionisation totale du sulfate.

Ce sont ces différents points que nous avons essayé de résoudre et qui vont faire l'objet des travaux relatés dans les chapitres suivants.

Dans un premier temps, nous avons essayé de définir analytiquement la solubité exacte des différents sulfates insolubles, et en particulier du SO_4Ba dans les milieux sulfuriques de titres variables, afin d'essayer de séparer physiquement le SO_4Ba du SO_4Ca. C'est l'objet du chapitre I.

Dans le chapitre II, nous avons tenté l'ionisation du SO_4Ba par différents composés signalés dans la littérature; aucun n'a donné de résultats intéressants. Nous avons alors pensé à utiliser l'acide phosphorique qui a répondu au delà de nos espérances à ce but.

Sur le baryum ainsi solubilisé, nous avons essayé différents dosages. La méthode pondérale classique au sulfate ne pouvant être utilisée, comme nous l'avons vu, avec une spécificité certaine que pour des quantités de plusieurs milligrammes, nous avons recherché des techniques plus précises. Le *chromate de potassium en milieu ammoniacal* s'est montré un agent de précipitation pratiquement spécifique et bien plus sensible que le sulfate. La présence du groupe chromique nous a permis des dosages iodométriques et colorimétriques très sensibles. Cette étude fera l'objet du chapitre III.

Dans le chapitre IV, enfin, nous avons appliqué les résultats analytiques précédents à la recherche toxicologique de ce métal, tant sur des liquides de destruction enrichis artificiellement en Ba que sur ceux d'organes provenant d'animaux intoxiqués expérimentalement.

CHAPITRE PREMIER

SOLUBILITÉ AQUEUSE ET SULFURIQUE DES SULFATES DE BARYUM, DE STRONTIUM, DE CALCIUM ET DE PLOMB

Etant donné la présence constante du sulfate de calcium dans les résidus de la destruction nitro-sulfurique, nous avons dû étudier systématiquement, non seulement la solubilité des sulfates de baryum et de calcium, mais aussi celle des sulfates de strontium et de plomb qu'on peut éventuellement rencontrer à côté des premiers.

HISTORIQUE

I. — Solubilité du sulfate de baryum

Ce problème a déjà été longuement étudié par de nombreux auteurs dont nous rappellerons succinctement ici les résultats.

Solubilité aqueuse

Melcher [1], Fresenius [2], Bottger [3], Karaoglanoff [4], Hollemann [5], Kuster [6], Hulett [7], surtout Kohlrausch [8] donnent les valeurs suivantes obtenues, soit pondéralement, soit par des mesures de conductivité :

Auteurs	Température	Solubilité en mg. p. 100
Treadwell.....	ordinaire	1/436.700, soit 0,24
Fresenius.....	ordinaire	1/400.000, soit 0,25
Kohlrausch.....	0°77	0,171
	18°	0,230
Hollemann.....	18°4	1/429.700, soit 0,933

Ces résultats sont donc très voisins les uns des autres. Mais les auteurs sont tous d'accord, à la suite de Hulett [7], pour dire que cette solubilité est fonction inverse de la dimension des particules, le passage d'une dimension de 1,8 μ à 0,1 μ double la solubilité.

En outre, elle est nettement influencée par la présence de certains ions; les uns la diminuent, tels les sulfates alcalins et l'ion baryum lui-même, d'autres, au contraire, très nombreux, l'augmentent (nous reviendrons ultérieurement sur ce point).

Solubilité sulfurique

Là encore de nombreux travaux, mais dont les résultats sont très divergents.

La solubilité dépend de la concentration sulfurique du milieu, de la température, mais aussi d'autres facteurs secondaires. Elle paraît être liée à la formation de combinaisons moléculaires plus ou moins définies, entre le métal, l'acide sulfurique et l'eau, ainsi qu'aux conditions opératoires.

Varenne et Pauleau [9] montrent que la solubilité du sulfate de baryum varie selon son origine : pour une concentration sulfurique de 91 p. 100, le sulfate précipité à partir du chlorure métallique est deux fois plus soluble que celui provenant du nitrate, respectivement 1/1519 et 1/3153, soit 0,12 g. p. 100 et 0,06 g. p. 100 en volume.

Garside [10], Struve [11] et Selleck [12] donnent des solubilités allant de 2 g. à 14 g. p. 100 dans l'acide sulfurique froid de densité 1,843 et de 8,5 p. 100 à l'ébullition.

Schultz [13] signale en particulier que la solubilité serait plus forte à 100° qu'à 170°. Lors du chauffage d'une solution saturée à froid, ces auteurs observent, à 100°, la précipitation de cristaux aciculaires devenant prismatiques pour une température plus élevée. Cette question fut particulièrement étudiée par Lies-Bodart et Jacquemin [14] en partant de dérivés minéraux ou organiques barytiques et en

cherchant à déterminer la quantité minima d'acide sulfurique nécessaire à dissoudre une partie de ces divers composés. Ils trouvent un rapport différent pour chacun d'eux, oscillant entre 1/30 et 1/35.

Le précipité prismatique en aiguilles irradiées et en houppes soyeuses obtenues aux environs de 100° serait du sulfate acide de formule S_2O_6, BaO, H_2O; ce fait est confirmé par Berzelius [15]. La formule n'en est pas moins hypothétique, car les cristaux ne peuvent être rigoureusement analysés; la fusion, la décomposition pyrogénée, l'hydrolyse aqueuse, alcoolique ou éthérée donnent toujours un poids de SO_4Ba inférieur au poids des cristaux initiaux, et une teneur en acide sulfurique nettement supérieure à la quantité que ces cristaux pourraient retenir par adsorption lors de leur cristallisation.

Schulze [16], Boehm [17], Cobenzyl [18] ont effectué une étude similaire et arrivent aux mêmes conclusions.

Mais d'autres auteurs ont également étudié cette cristallisation sans arriver au même résultat. Nous rappellerons simplement les travaux de Baxter [19] qui aurait isolé les deux combinaisons suivantes : 8 SO_3, 3 BaO, 7 H_2O et 5 SO_3, 4 BaO, 6 H_2O. Kendall et Davidson [20], par étude cryoscopique, adoptent la formule suivante : SO_4Ba, 3 SO_4H_2.

Weimarn [21] estime que la formule de la combinaison sulfurique de sulfate de baryum varie en fonction de la concentration en acide sulfurique. Il a défini les concentrations en acide, le coefficient de solubilité du sulfate de baryum dans la phase aqueuse et la formule des cristaux précipitant pour une température de 20°. Les valeurs qu'il donne pour la solubilité du sulfate de baryum sont figurées sous forme de courbe dans la figure 2, indiquant en outre nos propres résultats. Les formules des différentes fractions cristallisées en équilibre avec les liqueurs sulfuriques saturées sont les suivantes (toutes les cristallisations sont de formation endothermique) :

— pour 73,83 à 83,10 de SO_4H_2 p. 100 :

SO_4Ba, SO_4H_2 (décomposé à 53°) (I) ;

— pour 85,78 à 88,08 de SO_4H_2 p. 100 :

SO_4Ba, $2\,SO_4H_2$, H_2O (décomposé à 160°) (II) ;

— pour 96,17 à 96,46 de SO_4H_2 p. 100 :

SO_4Ba (forme stable à haute température) (III).

Volchonsky [22] estime que la solubilité du composé II augmente avec la température, alors que celle du composé I diminue.

Si, délaissant le précipité, nous considérons maintenant la phase liquide saturée, nous observons, lors de l'électrolyse des solutions sulfuriques concentrées (90 p. 100 en SO_4H_2), que le baryum se concentre à l'anode et non à la cathode. Donc, en solution sulfurique, le baryum serait en combinaison dans un *anion*. Les formules $(SO_4H_2)^2$ Ba ou SO_4Ba, SO_4H_2 seraient inexactes. Il existerait sous forme d'un complexe barytique acide auquel Feld et Riesenfeld [23] attribuent la formule : $(Ba(SO_4)^2)H_2$.

Quelle que soit d'ailleurs la forme sous laquelle existe ce métal dans ses solutions saturées, il se produit, quand on modifie le milieu, comme Lies-Bodart et Jacquemin l'ont montré, une « rupture d'équilibre » entraînant la précipitation du sulfate neutre de baryum. Ces auteurs ont étudié l'action hydrolysante de différents solvants : eau, alcool, éther, sur des solutions de sulfate pur et sur des solutions de sulfate obtenues par l'action de l'acide sulfurique sur un grand nombre de dérivés barytiques à anion minéral ou organique.

En résumé de ces diverses études, nous devons retenir les points essentiels suivants :

1° La solubilité aqueuse du sulfate de baryum à température ordinaire est très voisine de 0,23 mg. p. 100.

2° Sa solubilité, dans l'acide sulfurique :

— varie en fonction de son origine, mais dans une très faible marge ;

— est plus importante à froid qu'à ébullition, avec un

maximum de solubilité à 100° (les valeurs données par les auteurs sont excessivement variables) ;

— a été étudiée presque toujours en partant de solutions saturées à froid.

3° L'étude analytique des cristallisations obtenues par chauffage dans la zone de température 100°-170°, de solutions saturées à froid, a permis de mettre en évidence différentes combinaisons barytées sulfuriques : les solutions sulfuriques saturées de sulfate de baryum, hydrolysées, abandonnent un précipité de sulfate de baryum neutre sans qu'il soit signalé toutefois l'importance de cette précipitation vis-à-vis du sel dissous.

II. — Solubilité du sulfate de strontium

Solubilité aqueuse

La solubilité aqueuse de ce sulfate, contrairement à celle du sulfate de baryum, varie en d'assez grandes limites d'un auteur à l'autre. Le tableau suivant donne les différentes valeurs mentionnées dans la littérature :

Auteurs	Température	Solubilité en mg. p. 100
Brandes [24]....	11°	6,65
Fresenius [25]...	14°	14,5
Kohlrausch [26]	10°18	11,35
Wolfmann [27]..	10 à 12°	9,94
	20°	14,79

Cette solubilité aqueuse est donc quantitativement plus importante que celle du sulfate de baryum.

Solubilité sulfurique

Les auteurs signalés à propos du sulfate de baryum ont également étudié cette question ; nous ne mentionnerons que quelques-uns de leurs résultats :

Struve donne 5,58 g. p. 100 de SO_4H_2 pur, soit 10,28 g. p. 100 ml. à température ordinaire. Garside [28 bis] donne,

pour une température de 70°, la valeur de 25,80 g. Pour cet auteur, cette température correspondrait à un maximum de solubilité, car, par chauffage, la solution saturée abandonnerait des cristaux cubiques ou octaédriques et, par refroidissement, des cristaux tabulaires. Pour Schultz [29], au contraire, le maximum de solubilité serait de 27,64 g. p. 100 ml., à la température d'ébullition, et ne s'accompagnerait d'aucune précipitation lors du refroidissement.

Aucun chiffre n'est signalé dans la littérature mentionnant la variation de solubilité du sulfate de strontium en fonction de la concentration en SO_4H_2; toutefois, Andrews [30], Varenne et Pauleau [31] signalent que de faibles concentrations sulfuriques provoquent une diminution de la solubilité aqueuse; l'acide sulfurique étendu le dissoudrait dans la proportion de 1/12.000, soit 8,3 mg. p. 100 ml. Pour ces derniers, l'origine chimique du sulfate de strontium aurait aussi une influence sur sa solubilité sulfurique. A température ordinaire, avec pour origine le chlorure de strontium, la solubilité dans SO_4H_2 à 91 p. 100 serait de 145,59 mg. p. 100 ml.

Lies-Bodart et Jacquemin, dans une étude absolument similaire à celle qu'ils ont effectuée pour le baryum, trouvent des résultats pratiquement superposables à ceux qu'ils ont obtenus dans les mêmes conditions avec les dérivés barytiques correspondants, avec toutefois une tendance à une plus faible solubilité (à froid dans l'acide sulfurique pur, la solubilité moyenne serait très voisine de 4 g. p. 100 ml.).

Il résulte de cette étude que la solubilité sulfurique du sulfate de strontium, moins étudiée que celle du sulfate de baryum, conduit, ici aussi, à des résultats très divergents.

III. — Solubilité du sulfate de plomb

Solubilité aqueuse

De très nombreuses déterminations de sa solubilité ont été faites. L'intérêt en est très grand puisque l'ion plomb est

très souvent dosé gravimétriquement sous forme de sulfate.

Les plus importantes mesures correspondant aux températures voisines de la température ordinaire sont résumées dans le tableau suivant :

Auteurs	Température	Solubilité en mg. p. 100 ml.
Seidell [40] (*)	10° pondéral	3,5
	15° conductivité	3,8
	18°	4,0
Kohlrausch [41]	10° par extrapolation conductivité	3,7
Mitchell [42]	15° interférentiel	3,2
Huybrechts et Ramelot [43]	18° colorimétrique	3,4
Fresenius [44]	11°	4,38
Senhal [45]	18°	8,23
Huybrechts et Andrault de Langeron [46]	15°	4,054
	20°	4,155

Pour Senhal et Botter, la solubilité serait sous la dépendance du *p*H; une fraction de sulfate de plomb étant transformée en hydroxyde et en acide sulfurique, 92 p. 100 de molécules en solution sont dissociées.

A l'exception des résultats de Senhal, les valeurs obtenues par tous les auteurs sont très voisines.

Solubilité sulfurique

La solubilité sulfurique a été étudiée par Schultz [52], Donk [53], Pleissner [54], Huybrechts et Ramelot [55], Senhal [56], Kendall et Davidson [57], Frisak [58], Ditz et Kanhauser [59].

Tous sont d'accord pour constater que, dans les solutions faiblement sulfuriques, la solubilité du SO_4Pb décroît vis-à-vis de ce qu'elle est dans l'eau pure, mais qu'au fur et à

(*) Résultats provenant des valeurs déterminées par gravimétrie par les divers auteurs suivants : Dibbits [47], de Beck et Stegmuller [48], de Pleissner [49], et par les mesures de conductivité de Bottger et de Kohlrausch [51].

mesure que la concentration sulfurique augmente, la solubilité augmente aussi. Cet abaissement de la solubilité dans les solutions diluées d'acide sulfurique serait due à la formation d'un sulfate acide de plomb ou d'un acide plombo-sulfurique, d'après Schultz [52], mais cette hypothèse n'est pas admise par tous les auteurs.

En milieu sulfurique concentré, il faut surtout citer les travaux de Donk, mais effectués seulement pour des températures supérieures à 50°. Les valeurs trouvées les plus importantes à signaler sont les suivantes :

SO_4H_2 p. 100 en poids en volume.	SO_4Pb p. 100 en mg. Plexner [54]	Huybrechts et Ramelot [55]	Donk [53]		
	T° 18°	T° 18°	T° = 50°		
0	3,82	»	SO_4H_2	SO_4Pb	
0,005	3,33	»	50,4	0	ou 0
0,010	3,06	0,910	86,7	0,1	ou 100
0,025	1,94	»	95,7	0,2	200
0,05	1,30	0,516	99,3	0,6	600
0,075	»	0,539	T° = 100°		
0,100	»	0,365			
0,25	»	0,365	61,2	0	0
0,5	0,51	0,387	72,5	0,1	100
0,75	»	0,438	96,3	0,2	200
1,00	»	0,438	99,1	0,9	900
1,75	»	0,539	T° = 200°		
2,5	»	0,550			
5,0	»	0,561	79	0	0
7,5	»	0,584	88,8	0,1	100
10,0	»	0,550	95,5	0,3	300
15,0	»	0,550	98,9	1,1	900

En résumé, seule la solubilité du sulfate de plomb dans les solutions très peu concentrées en SO_4H_2 a été réellement et minutieusement étudiée.

IV. — Solubilité du sulfate de calcium

Solubilité aqueuse

Cette solubilité dépend de la variété de sulfate de calcium considéré. Pour les quatre sulfates de calcium connus : gypse, semi-hydrate, anhydrite naturel et anhydrite artificiel, elle a été étudiée par Hulett et Allen [32], surtout par Hall, Robb et Coleman [33], dont les travaux furent complétés par ceux plus récents de Partridge et White [34]. Ces auteurs ont en particulier établi le diagramme aujourd'hui classique de leur solubilité pour les diverses températures. Nous rappellerons simplement les valeurs qu'ils ont trouvées au voisinage de la température ordinaire; elles nous seront utiles par la suite :

Bi-hydrate. — Hulett et Allen... { 10° 0,1926 g. p. 100 ; 18° 0,2016 g. p. 100

Semi-hydrate. — Nous rappellerons qu'il est instable en présence d'eau pour les températures inférieures à 60°. Sa solubilité instantanée à 12° est égale à cinq fois celle du gypse. Chassevent [35] donne, pour 15°, la valeur de 0,97 g. p. 100.

Anhydrite artificiel (ou soluble). — Il est instable et se transforme immédiatement en semi-hydrate au contact de l'eau.

Anhydrite naturel (ou insoluble). — Struve [36] et Gaubert [37] ont montré qu'on pouvait le préparer au laboratoire en *dissolvant du gypse dans de l'acide sulfurique concentré et en évaporant à sec.* Il se transforme toutefois très lentement en semi-hydrate au contact de l'eau. Sa solubilité ne peut être mesurée qu'au-dessus de 63°. Il faut tenir compte, en outre, dans ces mesures, des vitesses de transformation; il donne directement, au-dessous de cette température, du bi-hydrate.

Mac-Caleb [38] a étudié la vitesse de solubilité de ces trois variétés dans l'eau. En partant de 19 g. de chacun de

ces corps, mis en présence d'eau, il a constaté qu'après une semaine, 0,0601 g. d'anhydrite, 0,1177 g. de bi-hydrate et 0,2219 g. de gypse s'étaient solubilisés dans 100 ml., sans indiquer la forme sous laquelle ils se trouvent en solution.

Marignac et Van t'Hoff, ayant constaté que les sulfates de calcium se transforment très lentement les uns dans les autres, pensent qu'il faut attribuer ce fait aux variations de solubilité aqueuse constatées.

Solubilité sulfurique

Selon la concentration de la solution sulfurique mise en présence de l'une des trois variétés de sulfate de calcium, il faut retenir les deux points capitaux suivants : *en solution sulfurique concentrée, seule la variété anhydrite est stable,* les autres se transforment donc en cette forme et en sulfate acide de calcium (Cameron et Breazeale [39]). *En solution sulfurique diluée, au contraire, les variétés tendront à se transformer en gypse.*

Donc, dans les solutions très diluées, on ne peut parler que de la solubilité du gypse. Les deux auteurs précédents ont étudié les valeurs de cette solubilité en fonction des concentrations sulfuriques. (Nous exprimerons leurs résultats en fonction du volume de SO_4H_2 de densité 1,843 contenu dans 100 ml. du mélange.)

Volume								
SO_4H_2 p. 100	0	0,26	0,88	0,64	4,08	5,29	10,58	15,8
SO_4Ca.....	0,212	0,214	0,220	0,273	0,284	0,278	0,231	0,154

Quant à la solubilité dans l'acide sulfurique concentré, nous n'avons trouvé à son sujet que les travaux de Lies-Bodart et Jacquemin [14]. Les valeurs qu'ils trouvent sont aux environs de celles du sulfate de strontium et légèrement supérieures à celles du sulfate de baryum; ils mentionnent, en outre, que les résultats varient selon les conditions expérimentales.

V. — Observations

Cette étude préalable nous montre l'incertitude devant laquelle on se trouve pour établir des bases solides de travail, dans les conditions de la destruction nitro-sulfurique.

C'est pourquoi nous avons été amenée à refaire objectivement l'examen de ces solubilités. Nous l'avons fait en suivant un protocole expérimental identique à celui des conditions de formation et de transformation de ces sulfates au cours des différentes phases de la destruction nitro-sulfurique. Signalons-en les points essentiels : seules les dernières phases nous intéressent.

Après disparition de toute couleur jaunâtre sous l'influence du goutte à goutte nitrique, on continue à chauffer pour chasser les vapeurs nitreuses. Le liquide de destruction est alors constitué par de l'acide sulfurique concentré bouillant, retenant quelques traces de sulfate acide de nitrosyle et contenant en solution ou en suspension tous les sels minéraux sous forme de sulfates et de phosphates. Après refroidissement de ce mélange, on dilue avec de l'eau et, après addition d'un léger réducteur destiné à détruire le sulfate acide de nitrosyle, on évapore à nouveau jusqu'à fumées blanches. On laisse refroidir. Nous appellerons ce liquide sulfurique résiduel la *phase I*.

On dilue alors à nouveau avec de l'eau distillée pour amener le résidu sulfurique à un volume tel qu'il représente une fraction aliquote du poids des organes de départ. On appelle ce liquide aqueux la *phase II*.

Au cours de la première phase, les sulfates insolubles se forment à la température d'ébullition de l'acide sulfurique, ils restent en solution tant que leurs coefficients de saturation, pour les températures correspondantes, ne sont pas dépassés. Lors de la dilution aqueuse de la phase I, ils auront tendance à s'insolubiliser sous l'influence de la température et des concentrations sulfuriques.

Si nous comparons les conditions expérimentales qui ont conduit aux résultats résumés dans notre bibliographie à celles d'obtention des sulfates lors de la destruction nitro-sulfurique, nous constatons de profondes divergences.

Dans nos opérations, la solution de sulfate de baryum est obtenue primitivement et directement à la température d'ébullition de l'acide sulfurique; cette opération est suivie d'un refroidissement (phase I) ; nous sommes donc dans des conditions exactement inverses de celles dans lesquelles ont opéré les auteurs précédemment cités.

Après ce refroidissement, la dilution aqueuse (phase II) est limitée à l'obtention d'un volume liquide compatible avec le poids des organes traités; de ce fait, sa concentration en acide sulfurique reste importante (de l'ordre de 10 p. 100).

Cette dilution doit donc théoriquement entraîner la précipitation du sulfate de baryum dissous; mais l'entraîne-t-elle intégralement ? D'après les valeurs obtenues par Weimarn, la fraction restant en solution devrait être insignifiante. Donc, dans la phase I, tant à chaud qu'à froid, le sulfate de baryum doit, pour la majeure partie, être retenu en solution, car les saturations données par les auteurs s'échelonnent entre des valeurs comprises entre 2 et 14 g. p. 100. Un point essentiel est acquis : le SO_4Ba ne précipitera pas lors du refroidissement de la phase I. Au contraire, lors de la dilution aqueuse aboutissant à la phase II, la majeure partie du sulfate de baryum précipitera, mais la fraction qui peut rester en solution ne permettra pas la caractérisation de ce métal, si celle-ci porte uniquement sur le sulfate. Or, ce fait est capital au point de vue toxicologique, c'est sur lui que repose toute la sensibilité de caractérisation ou de dosage du baryum en cette matière. Il est nécessaire d'en connaître l'importance. C'est pourquoi nous avons entrepris de l'éclaircir.

TRAVAUX PERSONNELS

I. — Principe de l'expérimentation

Nous préparons une solution sulfurique saturée de SO_4Ba à la température d'ébullition de l'acide sulfurique. Après refroidissement, nous effectuons des dilutions aqueuses de titre connu de cette solution sulfurique. Nous obtenons ainsi des solutions de moins en moins acides, saturées en sulfate. Nous déterminons gravimétriquement sur leur extrait sec le poids de sulfate retenu en solution.

II. — Protocole

a) *Préparation des sels.* — Dans un premier temps, nous avons préparé les quatre sulfates étudiés par double décomposition par voie humide entre une solution sulfurique diluée et un sel chimiquement pur (purifié par cristallisation).

b) *Préparation des solutions mères saturées à chaud.* — A 500 ml. d'acide sulfurique toxicologique R. P., on ajoute un excès de sulfate étudié, préalablement desséché longuement à 100°. On porte le tout à la température d'ébullition de l'acide durant plusieurs heures avec de très fréquentes agitations. On s'assure que, durant ce temps, des vapeurs blanches de SO_3 se dégagent comme dans la destruction nitrosulfurique. On obtient ainsi une solution sulfurique du sulfate métallique que nous considérons comme étant saturée à la température d'ébullition de cet acide.

c) *Obtention de la solution mère saturée à froid.* — La solution bouillante précédente, mise dans un exsiccateur sulfurique, est abandonnée durant vingt-quatre heures à la température du laboratoire (voisine de 20°). Un prélèvement de 50 ml. est effectué; mise dans un flacon à fermeture émeri, elle est alors placée dans une enceinte maintenue rigoureusement à la température de 10° durant quarante-huit heures. Nous pourrons ainsi comparer objectivement les résultats obtenus dans toutes nos observations.

Au bout de ce temps, on observe, au-dessus de la zone du sulfate amorphe en excès ayant servi à la saturation du milieu, une zone cristallisée.

d) *Obtention des solutions saturées en sulfate de titre décroissant en acide sulfurique.* — Les solutions mères saturées à 10° sont alors diluées dans les proportions suivantes avec de l'eau distillée : dans une série de ballons de 50 ml., on place successivement 5, 10, 20, 30 et 40 ml. de la solution précédente longuement centrifugée puis, ml. par ml., on ajoute progressivement, en agitant et en homogénéisant constamment, une quantité d'eau suffisante pour compléter le volume à 50 ml. Chaque affusion d'eau est suivie d'un refroidissement convenable afin d'éviter toute importante élévation de température; chaque affusion d'eau est également suivie d'une homogénéisation afin d'éviter au maximum la formation de zones liquidiennes par trop diluées comparativement à la dilution sulfurique recherchée. Après refroidissement dans un courant d'eau froide, on complète très exactement à 50 ml. Tous les échantillons sont alors placés et maintenus durant quarante-huit heures à la température de 10°. En résumé, les conditions de dilutions sont telles que les affusions d'eau n'entraînent qu'en des points strictement limités des concentrations sulfuriques inférieures à celles recherchées.

Dans le cas des quatre sulfates étudiés, on observe toujours, au moment où l'on pratique la dilution aqueuse, la formation d'un précipité organoleptiquement amorphe, paraissant, toutes proportions gardées; d'autant plus important que les quantités d'eau ajoutées sont elles-mêmes plus grandes.

e) *Détermination de l'extrait sec.* — Les liquides précédents sont alors longuement centrifugés pour séparer de la phase liquide la fraction solide à la fois amorphe et cristallisée. On prélève très exactement 40 ml. du centrifugat que l'on évapore à sec dans des erlenmeyers en Pyrex (précédemment épuisés longuement et à plusieurs reprises par de

l'acide sulfurique bouillant. Cette évaporation est très difficile et très délicate. Nous avons été obligée d'évaporer ainsi plusieurs litres d'acide sulfurique. La technique opératoire qui nous a paru la meilleure et la plus rapide est schématisée dans la figure 1.

L'opération est poursuivie jusqu'à départ complet de fumées blanches. On ajoute alors 2 ml. de NO_3H qu'on évapore à sec, puis à nouveau 2 ml. de SO_4H_2 que l'on chauffe jusqu'à départ complet de fumées blanches. Toutefois, afin d'éliminer totalement toute trace de ce dernier acide, le récipient lui-même est alors maintenu pendant une demi-heure à une température de 350°. On élimine ainsi complètement les dernières traces d'acide retenu sur les parois internes, sans altérer le sulfate insoluble.

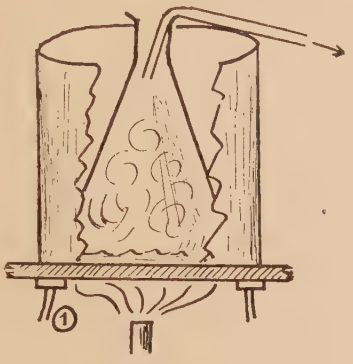

Fig. 1.

Le résidu blanc et sec obtenu est alors repris quantitativement par de l'eau bi-distillée. La suspension récupérée est évaporée à sec au bain-marie bouillant, puis chauffée au four à moufle à 350° pendant une demi-heure. L'augmentation de poids correspond au sulfate métallique contenu dans les 40 ml. de la solution étudiée.

Des essais correcteurs furent effectués avec de l'eau bi-distillée, l'acide sulfurique et les sulfates métalliques. Ces corrections se sont montrées insignifiantes.

Notons pour terminer que nous avons également effectué dans les mêmes conditions des déterminations sur les solutions saturées sulfuriques pures initiales maintenues à la température ordinaire et à la température de 10°. Les moyennes des résultats obtenus sont consignées dans les figures 2, 3, 4 et 5, comparativement à celles que nous avons relevées dans la littérature.

III. — Observations

Nous signalons une fois pour toutes que ces résultats sont exprimés en grammes ou en milligrammes de sulfate anhydre contenus dans 100 millilitres de dilution sulfurique, elle-même exprimée en volume d'acide contenu dans 100 volumes du mélange. Nous avons ramené les résultats des autres auteurs aux mêmes proportions.

1° Sulfate de baryum

Dans la solution sulfurique froide, on observe une grosse différence de solubilité du sulfate de baryum pour les deux températures étudiées; à température ordinaire, nous trouvons 13,819 g.; à 10°, 9,412 g. seulement. Ces valeurs sont comprises dans les limites de solubilité (il est vrai très grandes) signalées par les différents auteurs et qui s'étendent, on l'a vu, entre 2 et 18 g.

Pour les solutions sulfuriques diluées, nous obtenons, par contre, des valeurs complètement différentes de celles de Varenne et Pauleau et de Weimarn (obtenues, il est vrai, dans des conditions différentes). Seules les valeurs obtenues pour les solutions sulfuriques supérieures à 80 p. 100 donnent des résultats à peu près comparables; pour les concentrations inférieures, nos résultats sont très nettement supérieurs, mais affectent une excellente régularité.

Pour les concentrations sulfuriques très faibles, la solubilité du sulfate de baryum est également très faible, de l'ordre de quelques milligrammes, mais n'est toutefois pas négligeable puisque, pour le taux de 10 p. 100, nous obtenons un coefficient de saturation vingt fois supérieur à celui que donne l'eau distillée dans les mêmes conditions de température.

2° Sulfate de strontium

Dans l'acide sulfurique pur, la solubilité trouvée varie peu en fonction de la température : 7,822 g. à température ordinaire et 6,926 g. à 10°. Ces valeurs sont nettement infé-

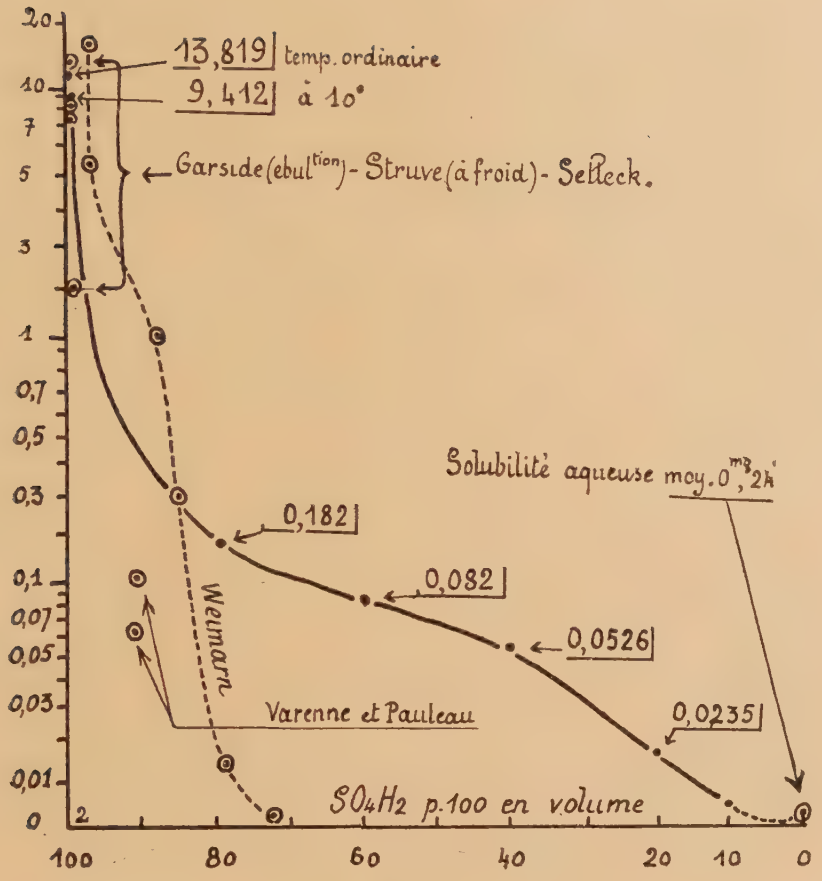

FIG. 2.

Solubilité du sulfate de baryum
en milieu sulfurique plus ou moins dilué.

rieures à celles que STRUVE (10,26 g.) et SCHULTZ (27,64 g.) ont obtenues.

Dans les solutions sulfuriques de concentration moyenne, la courbe de solubilité suit la décroissance de la dilution sulfurique s'étalant de 6,926 g. dans SO_4H_2 pur, à 2,5 mg. dans la solution sulfurique à 10 p. 100. Le seul chiffre de comparaison trouvé dans la littérature est celui de VARENNE et PAULEAU et d'ANDREWS, très nettement inférieur au nôtre.

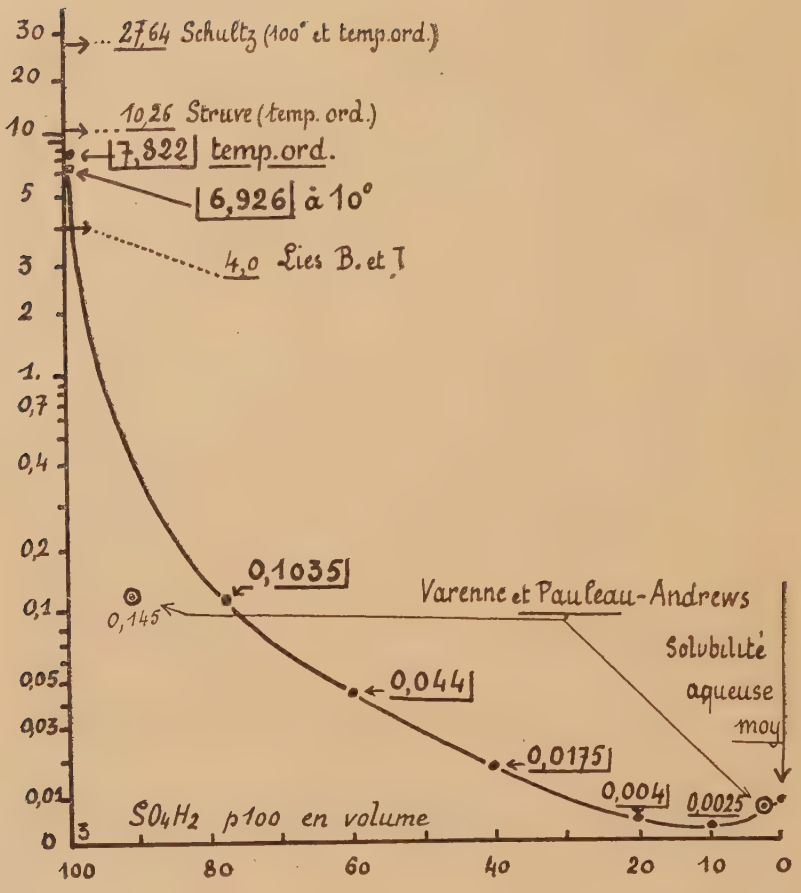

Fig. 3.

Solubilité du sulfate de strontium
en milieu sulfurique plus ou moins dilué.

Dans les solutions sulfuriques très diluées (inférieures ou égales à 10 p. 100), nos chiffres coïncident, par contre, avec ceux des auteurs précédents. La concentration sulfurique de 10 p. 100 paraît correspondre à un minimum de solubilité du sel dans le milieu acide et même neutre. Cette propriété semble être générale pour les sulfates insolubles (sauf celui de Ca), ainsi que les auteurs précédemment signalés l'ont constaté.

3° *Sulfate de plomb*

Dans l'acide sulfurique pur, la solubilité de ce sulfate est très nettement inférieure à celle des sulfates précédemment étudiés, et ne varie que très peu en fonction des deux températures étudiées. Nous avons trouvé, à température ordinaire, 0,363 g. et 0,315 g. à 10°.

Pour les concentrations sulfuriques inférieures, la variation de solubilité du sulfate de plomb ne diminue pas

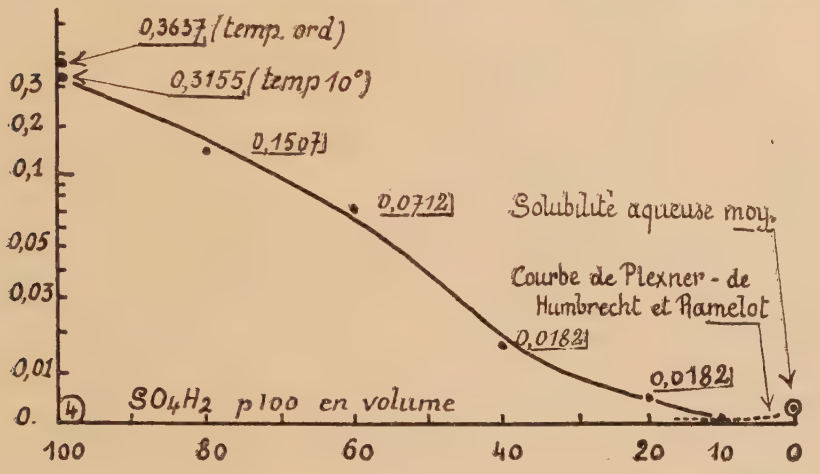

Fig. 4.

Solubilité du sulfate de plomb
en milieu sulfurique plus ou moins dilué.

régulièrement et en même temps que le titre de l'acide baisse. A partir de la concentration de 40 p. 100, la solubilité du sulfate de plomb décroît moins vite que précédemment.

Pour les concentrations sulfuriques très faibles, inférieures à 10 p. 100, on observe un phénomène analogue à celui qu'on a précédemment signalé : le coefficient de saturation baisse au-dessous de celui de l'eau distillée.

Les valeurs que nous avons obtenues concordent remarquablement avec les résultats de Pleissner, Huybrechts et Ramelot.

4° *Sulfate de calcium*

Le problème est ici, à priori, plus complexe vu le polymorphisme de ce sel. Toutefois, il se simplifie dans le cas des fortes concentrations sulfuriques. En effet, STRUVE et GAUBERT ont montré que seul l'anhydrite est stable dans

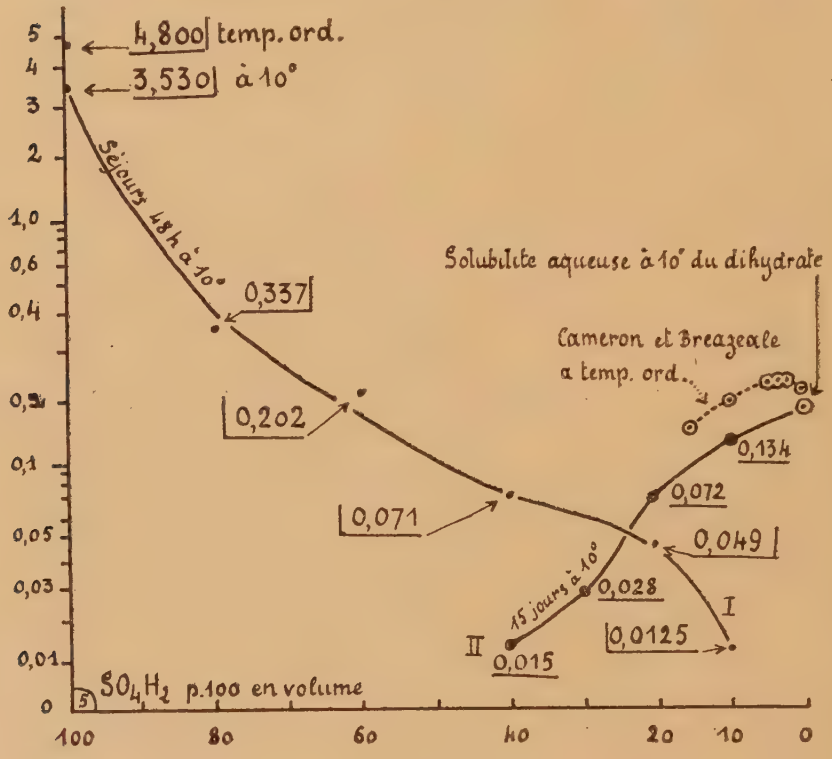

FIG. 5.

Solubilité du sulfate de calcium
en milieu sulfurique plus ou moins dilué.

l'acide sulfurique concentré. Mais, dans le cas des solutions sulfuriques diluées, le problème se complique de phénomènes hydrolytiques secondaires entraînant, selon la concentration, le temps et la température, la transformation d'une variété dans l'autre.

Dans l'acide sulfurique concentré, on observe une assez

forte variation de la solubilité pour les deux températures étudiées : 4,83 g. à la température ordinaire contre 3,53 g. seulement à 10°.

Dans les solutions sulfuriques de titres inférieurs, l'aspect de la courbe (I) montre que la solubilité décroît régulièrement en relation avec la décroissance de la concentration sulfurique.

Mais si nous considérons en détail cette courbe, obtenue sur des échantillons ayant séjourné seulement quarante-huit heures à la température de 10°, nous constatons que nous sommes loin d'obtenir des valeurs rigoureusement disposées sur elle comme ce fut pratiquement le cas dans les études précédentes. Nous nous sommes demandé si cette irrégularité des résultats n'était pas liée à une transformation hydrolytique de l'anhydrite, transformation plus ou moins rapide et régulière dans un milieu sulfurique assez riche quand même en eau, aboutissant finalement à l'un ou l'autre hydrate ou même à un mélange des deux. Le temps devait alors être un facteur très important de transformation.

C'est pourquoi nous avons entrepris une deuxième série d'expériences dans les mêmes conditions opératoires, mais avec maintien de dix-huit jours à la température de 10°. La moyenne des résultats obtenus nous a conduite à tracer la courbe (II) présentant un aspect complètement différent de la précédente.

Cette divergence des résultats s'explique très aisément en fonction des travaux de Cameron et Breazeale ainsi que ceux de Mac Caleb, précédemment cités : l'anhydrite contenu dans la solution saturée se transforme en dihydrate par l'intermédiaire du semi-hydrate (également non stable), et cela d'autant plus aisément que la solution sulfurique est plus diluée. Mais cette transformation est très lente à s'opérer. Après les dix-huit jours de notre expérimentation, elle n'était même pas totale, car si elle l'eût été, notre courbe, dans sa partie de droite, se superposerait exacte-

ment à celle de Cameron et Breazeale; or, elle l'épouse avec un léger décalage, mais elle l'épouse parfaitement.

IV. — Applications toxicologiques possibles des résultats précédents

Quelle peut être l'importance de ces résultats en ce qui concerne les recherches toxicologiques ?

Nos bases de discussion seront les suivantes :

1° Le volume final d'acide sulfurique restant dans la phase I comme résidu de la destruction nitrosulfurique sera pris égal à 10 ml.

2° Les solubilités utilisées seront celles que l'on observe à la température de 10°; elles correspondront donc à des minima.

3° Dans la phase II, le volume sulfurique sera amené par dilution aqueuse à 100 ml. (correspondant à 100 g. d'organes, c'est d'ailleurs le cas général).

Dans le milieu sulfurique pur refroidi de la phase I, les sulfates précédemment étudiés resteront en solution tant que leurs coefficients de saturation ne seront pas atteints; s'ils viennent à l'être, l'excédent se déposera sous forme insoluble. L'addition d'eau nécessaire pour l'obtention de la phase II entraînera la précipitation de la fraction en excédent des sulfates correspondant à la saturation de la phase aqueuse sulfurique, au titre très voisin de 10 p. 100. Si on ne considère que cette phase précipitée sur laquelle on pourra tenter ultérieurement l'identification du métal, nous voyons que la sensibilité de la détection possible est uniquement liée à l'importance de la solubilité du sulfate considéré dans la phase sulfurique diluée.

Si la solubilité y est pratiquement nulle, on portera tous ses efforts d'identification et de dosage sur la fraction précipitée lors de la dilution aqueuse. Si la solubilité y est toxicologiquement importante, il sera alors nécessaire d'évaporer à sec toute la phase I sans avoir besoin de passer par l'intermédiaire de la phase II.

Dans tous les cas, en outre, il faut tenir compte de la présence constante et en quantité importante du sulfate de calcium. L'évaporation à sec aggravera la difficulté d'identification du métal à sulfate insoluble recherché. On aura donc tout intérêt à hydrolyser au maximum la phase I et à favoriser la solubilisation au maximum du sulfate de calcium qui sera ainsi au mieux éliminé.

Ces principes généraux étant posés, étudions maintenant l'incidence de la dilution dans les cas que nous avons précédemment étudiés.

Sulfate de baryum

Les 10 ml. de la phase I sont capables de retenir, à 10°, au maximum 0,95 g. de sulfate de baryum. Cette quantité correspond en valeur absolue au baryum exprimé en sulfate existant dans 100 g. d'organes. Donc, au point de vue pratique (sauf dans des cas exceptionnels d'intoxications massives où l'estomac et l'intestin contiennent le poison en nature), nous pouvons dire que nous sommes pratiquement sûre de retenir en solution sulfurique *tout* le baryum des 100 g. de viscères traités.

Lors de l'obtention de la phase II par dilution aqueuse, il restera, dans les 100 ml., une quantité totale de sulfate de baryum égale à 5 mg., ce qui correspond à 50 mg. par kg. d'organe. Toxicologiquement parlant, on ne retrouvera donc, sous forme de précipité, que l'excédent de ces 5 mg.; la dilution entraîne donc une déficience marquée dans la diagnose possible de ce métal.

Y a-t-il intérêt à diluer davantage la phase sulfurique ? Oui, pour les raisons suivantes :

Nous avons vu que, dans les solutions sulfuriques des sulfates de Pb et Sr, les auteurs avaient constaté que de très faibles concentrations en cet acide entraînaient une diminution marquée de sa solubilité, même vis-à-vis de sa valeur dans l'eau distillée. Or, il en est ainsi pour le sulfate de baryum puisque nous avons vu précédemment que l'ion SO_4 lui-même, à faibles doses, diminuait la solubilité

aqueuse du SO_4Ba. Donc, si on dilue non à 100 mais à 500 ml., on peut admettre que la solubilité aqueuse du sulfate de baryum est pratiquement au moins égale à sa valeur dans l'eau distillée, soit 0,25 mg. Ceci donne une quantité totale restant en solution dans les 500 ml., voisine de 1,25 mg., d'où accroissement de sensibilité de 33 p. 100.

Ce qui ressort toutefois de ces données, c'est qu'une faible variation du taux sulfurique entraîne une variation de précipitation toxicologique du sulfate de baryum dans d'assez larges limites, présentant une imprécision dont ne peut s'accommoder une recherche systématique et précise.

Le seul remède consiste donc, à priori, pour insolubiliser totalement le sulfate de baryum, à une évaporation à sec de la phase I sulfurique.

Sulfate de strontium

10 ml. d'acide sulfurique de la phase I peuvent retenir en solution 0,346 g. de sulfate de strontium, donc une quantité nettement inférieure à celle du sulfate de baryum. Cette quantité dépasse toutefois largement, sous réserve formulée précédemment, les quantités que l'on peut retrouver dans 100 g. d'organes.

Lors du passage à la phase II, toute la quantité de ce sel supérieure à 2,5 mg. précipitera. Cette valeur marque donc la limite de sensibilité de la technique par cette méthode.

Sulfate de plomb

La solubilité du sulfate de plomb dans l'acide sulfurique pur étant beaucoup plus faible que celle des sulfates précédents, on constate que 10 ml. de la phase I ne sont capables de retenir en solution que 31,5 mg. On ne peut donc pas affirmer que tout le plomb des 100 g. d'organes restera en solution sulfurique, la quantité supérieure à cette fraction précipitera donc au cours de la destruction, avant même que la phase I soit atteinte.

Par contre, au cours du passage à la phase II (étant

donné l'insolubilité considérable du sulfate de plomb dans l'acide sulfurique très dilué), on peut dire que, pratiquement, tout le sulfate de plomb sera insolubilisé, puisqu'il ne restera en solution dans les 100 ml. d'acide sulfurique à 10° que 1 mg. de ce sulfate.

Ce sulfate est donc celui qui précipite le plus intégralement de tous ceux que nous avons étudiés.

Sulfate de calcium

Nous rappelons que ce sel ne nous intéresse, au point de vue toxicologique, que comme élément gênant.

Les 10 ml. de la phase I retiendront donc au maximum en solution pour une température de 10°, 0,249 g. de sulfate de calcium. Mais le calcium est aussi un élément abondant dans tous les tissus, et la quantité de calcium exprimée en sulfate contenu dans 100 g. d'organes est souvent très supérieure à cette valeur. C'est la raison, d'ailleurs, pour laquelle on constate classiquement la formation d'un précipité de ce corps au cours même de la destruction. On peut même pratiquement dire que, dans une destruction nitrosulfurique portant sur 100 g. d'organes, on obtiendra presque à coup sûr une phase I saturée de sulfate de calcium (anhydrite).

Lors de la dilution aqueuse aboutissant à la phase II, la presque totalité de l'anhydrite artificiel précipitera (courbe I) et, dans le cas de la présence d'un des sulfates métalliques précédemment étudiés, il viendra profondément souiller ce sel. Mais, comme l'ont montré nos précédents résultats, si l'on attend très longtemps ou, mieux, si l'on maintient le mélange à une température inférieure à 63°, la vitesse de transformation de cet anhydrite sera considérablement accélérée en di-hydrate, et une quantité pratiquement égale à 200 mg. repassera en solution. Cette redissolution aboutit donc pratiquement à une purification. Donc, en pratique, on peut estimer à priori, en nous appuyant sur les résultats que nous avons établis dans ce chapitre, que l'on pourra tenter la séparation de la majeure

partie du sulfate de calcium d'avec le sulfate toxique recherché par une dilution aqueuse convenable suivie d'un maintien, pendant un certain temps (qu'il reste à déterminer), à une température convenable voisine de 60°.

Il faudra établir un compromis dans les recherches du Ba, Sr ou Pb, entre le volume aqueux optima nécessaire à l'élimination de la plus grande quantité possible de sulfate de calcium et à la solubilité du sulfate du métal toxique.

Ces idées et les résultats que nous venons d'exposer ont servi de point de départ aux expériences que nous allons relater dans les prochains chapitres.

CHAPITRE II

ESSAIS DE SOLUBILISATION DU SULFATE DE BARYUM

Diagnostiquer du baryum en se basant uniquement sur l'insolubilité de son sulfate est très aléatoire, tant qualitativement que quantitativement; pourtant, à l'heure actuelle, c'est l'unique moyen utilisable.

Il serait donc intéressant, pour la recherche toxicologique de ce métal, de pouvoir l'ioniser; sa caractérisation et son dosage seraient de ce fait profondément simplifiés. Or, le sulfate de baryum est considéré à juste titre comme un des composés les plus insolubles et les plus difficiles à ioniser.

Deux solutions possibles sont à envisager pour atteindre ce but : soit une solubilisation dans un solvant convenable dans le cadre de ce que Labat a mis au point pour le sulfate de plomb en partant de solutions saturées de tartrate d'ammonium, soit une décomposition chimique totale entraînant l'obtention d'un dérivé spontanément soluble ou aisément ionisable.

I. — Essais de solubilisation

Nous résumerons ici très brièvement les nombreux essais tentés par de non moins nombreux auteurs.

a) *Par les acides.* — L'acide chlorhydrique plus ou moins dilué fut employé par Oswald [60], Allen et Johnston [61],

Kolthoff et Vogelenzang [62], Rose [63], Piria [64], Siegle [65]; l'acide iodhydrique, par Haslam [66]; l'acide azotique, par Oswald [60]; l'acide acétique, par Siegle [65] (ainsi que l'acide sulfurique, comme nous l'avons antérieurement exposé). Rattachons également à ces essais en milieu acide ceux de Gawalowsky [67], dans l'eau de chlore.

b) *Par les sels donnant des électrolytes forts.* — Citons ici les travaux de Neumann [68], Fresenius [69], Rohland [70], Karaoglanoff [4], Jannasch et Richards [71], de Brouckère [72] et particulièrement ceux de Fraps [73] (dans les solutions concentrées de fer III, d'aluminium et de magnésium). Kuster [74] et White [75] étudièrent la solubilité dans les solutions de chlorure de chrome et de thorium; Berzelius [76], Fresenius [77], Mittentzwey [78], Ehlert [79] et Rohland [70], dans celles de nitrates alcalins; Phillips [80], dans celles de sels de cuivre; Fresenius [77], Salzer [81], Dobbin [82], Paxeddu [83], dans celles de thiosulfates alcalins; Scheerer [84], pour les solutions de phosphates; Carles [85], pour celles de bicarbonates; de Senarmont [86], pour les sulfures; Marden [87], pour l'acétate d'ammonium; Spiller [88], Nichols et Thies [89], pour les citrates et, enfin, Gawalowsky [67], pour l'eau oxygénée.

Mais, de tous les résultats obtenus, il résulte essentiellement que le pouvoir de solubilisation de ces corps vis-à-vis du sulfate de baryum est excessivement minime, au maximum de l'ordre de 400 mg. p. 1.000 (acide bromhydrique à 40 p. 100), en moyenne de quelques dizaines de mg. par litre.

Nous avons personnellement essayé le pouvoir dissolvant de la plupart de ces sels. Nos résultats se sont avérés sans intérêt pratique.

II. — Essais de transformation par ionisation

D'une étude approfondie des propriétés chimiques du sulfate de baryum, il ressort que deux types de corps peuvent effectuer cette transformation, mais toujours à température élevée.

a) *Les gaz.* — L'hydrogène (Unger [90]), la vapeur d'eau (Jacquemin [91]), l'acide chlorhydrique gazeux (Boussingault [92] et Hengsen [93]), le gaz à l'eau, le gaz d'éclairage (Marino [94]), le tétrachlorure de carbone (Quantin [95], Jacquemin [91]) furent étudiés. Dans tous les cas, il se forme du sulfure ou du chlorure, mais la réaction est rarement totale et il faut utiliser la plupart du temps des températures très élevées, de l'ordre de 1.000°. Il est, en outre, nécessaire, au point de vue pratique, de disposer d'un système générateur encombrant et de fonctionnement délicat. Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons différé momentanément ces essais.

b) *Des corps solides.* — Les plus importants de ceux qui furent étudiés sont les suivants : le soufre, par Sestini [96], Violi [97], Schenck et Hammerschmidt [98], Lansdorff [100], Rivière [101], Scheurer et Kestner [102], Rose [103], Lenoir [104], Rosenstiehl [105], Richardson [106], avec un rendement moyen de seulement 70 p. 100; le fer, par d'Heureuse [107], Martin et Fuchs [108], Charpy et Jacque [109]; la silice, par Bhatt et Watson [110], M^lle^ Marchal [111]; le chlorure d'ammonium, par Rose [63]; le fluorure de calcium, par Berthier [112], Scheerer et Drechsel [113]; les carbonates alcalins, longuement étudiés par Meyerhoffer [114], Ramann et Sallinger [115], Pawlow [116], Baschilow et Ssobolew [117], Tammann et Garre [118] qui montrent que la fusion n'aboutit qu'à 90 à 95 p. 100 de la transformation du sulfate en carbonate.

Donc toutes ces transformations, comme les précédentes,

se passent en phase hétérogène et présentent les mêmes inconvénients pratiques antérieurement mentionnés.

De l'ensemble de cette étude, il ressort que seuls les milieux gazeux ou solides ont été étudiés; aucun milieu liquide n'y figure, pour la simple raison qu'il faut toujours opérer à haute température. Or, l'acide phosphorique étant hautement résistant à température élevée et plus fixe encore que l'acide sulfurique, nous avons pensé qu'il pourrait :

a) Solubiliser le sulfate de baryum (comme le fait l'acide sulfurique pur) et permettre ainsi d'opérer en phase homogène;

b) Déplacer, à température convenable, SO_4 combiné au baryum, en application des lois de Berthollet, en donnant du pyro ou du métaphosphate, puis du phosphate de baryum. Ce sel est évidemment très peu soluble dans l'eau, mais il l'est aisément dans les solutions chlorhydriques diluées qui favorisent la transformation des pyro et méta en orthophosphate.

Nous avons donc entrepris quelques essais préliminaires qui nous ont facilement montré :

— que le sulfate de baryum est soluble à chaud, dans l'acide phosphorique;

— que, pour des températures voisines de 500°, il fait double décomposition avec le sulfate en donnant du métaphosphate parfaitement hydrolysable en orthophosphate;

— que l'orthophosphate de baryum formé est soluble dans les solutions chlorhydriques peu concentrées;

— enfin, que le baryum, ainsi ionisé, est aisément précipitable par l'ion sulfurique sous forme de sulfate insoluble.

Devant ces résultats encourageants, nous avons effectué une étude quantitative de la question en y associant d'ailleurs le sulfate de calcium, pour les raisons toxicologiques que nous avons déjà maintes fois indiquées.

Cette étude analytique comprendra les points suivants :

a) Action de la température sur les deux sulfates étudiés,

soit séparément, soit mélangés en présence d'un excès d'acide phosphorique;

b) Essai de détermination du composé formé;

c) Etude de l'hydrolyse de ce composé et de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué;

d) Précipitation quantitative sulfurique de l'ion métallique ainsi solubilisé.

Les deux points capitaux permettant de constater si la réaction de transformation du sulfate en phosphate a été totale sont les suivants :

a) Obtention d'un liquide parfaitement limpide après traitement chlorhydrique;

b) Précipitation intégrale du sulfate de baryum dans ce liquide chlorhydrique, le poids retrouvé devant être identique à celui mis en jeu.

III. — Protocole des expériences

1° Action de l'acide phosphorique et de la température

Un poids connu de sulfate étudié est placé dans une nacelle en platine, oblongue, de 6 cm. de long environ et d'une dizaine de ml. de capacité, avec un excès d'acide phosphorique allant de 0,5 à 2,5 ml. (selon le poids de l'échantillon). Le tout est introduit dans un four électrique tubulaire, froid, de Policard, préalablement étalonné, au point de vue température, au moyen d'un pyro-labo. On chauffe progressivement. On observe d'abord une très légère ébullition suivie d'une dissolution rapide et totale. Survient ensuite un dégagement de vapeurs blanchâtres de plus en plus abondantes dont l'opacité croît par humidification de l'air. Il est à noter que l'on n'observe jamais, au cours de l'opération, de soubresauts dans la masse. La durée de dégagement de ces vapeurs est fonction de la température à laquelle on opère et de la quantité d'acide mis en jeu (de demi-heure à trois quarts d'heure). La chauffe est poursuivie une heure après la cessation de leur dégagement.

Nota. — Le four de Policard a été utilisé systématique-

ment jusqu'à ce que l'expérience nous ait montré que, dans certaines limites, l'influence de la température est secondaire. On peut donc utiliser sans inconvénient un four à moufle ordinaire réglé au rouge sombre. Un certain nombre de nos résultats ont été ainsi obtenus.

2° Hydrolyse

Après refroidissement, l'intérieur de la nacelle en platine est revêtu d'un enduit vitreux. On introduit cette nacelle dans un bécher contenant 100 ml. d'une solution aqueuse chlorhydrique à 10 p. 100, et on chauffe au voisinage de l'ébullition. Cette opération a pour effet d'hydrolyser le composé métaphosphorique formé en orthophosphate, qui se dissout au fur et à mesure de sa formation dans la solution chlorhydrique.

Au cours de l'opération, l'enduit vitreux se transforme en lamelles qui se détachent aisément et se solubilisent peu à peu, donnant un liquide parfaitement limpide (deux heures de chauffe sont nécessaires).

Dans les cas assez rares (correspondant à un chauffage excessif), où la limpidité de la solution n'est pas obtenue, on continue l'évaporation jusqu'à émission de vapeurs chlorhydriques; le mélange se trouble, on ajoute à nouveau quelques ml. d'acide; on fait rebouillir et on rehydrate le mélange progressivement : la solubilisation est obtenue.

Nota. — Si on laisse refroidir la solution chlorhydrique pure, on observe la formation d'aiguilles cristallines de phosphate et de chlorure de baryum ou de calcium.

3° Précipitation sulfurique

Au liquide précédemment filtré quantitativement (s'il y a lieu), on ajoute 5 ml. de ClH (si nécessaire) et 4 ml. d'acide sulfurique au demi, puis on complète le volume avec de l'eau distillée à 200 ml. On maintient le tout à la température de l'ébullition (pour le sulfate de baryum pur) durant quelques instants ou à la température de 50 - 55°

pour le calcium ou pour tout mélange en contenant durant deux heures. On abandonne le tout durant une nuit. Le précipité de sulfate est recueilli sur un filtre sans cendres, lavé, séché, incinéré dans une capsule en platine et pesé.

IV. — Résultats

1° Cas du sulfate de baryum

Le tableau suivant résume notre expérimentation (voir page 38).

Observations :

1° La quantité de sulfate de baryum retrouvée concorde avec la quantité de sulfate mise en jeu aux erreurs d'expérience près :

— pour les valeurs voisines de 100 mg., la moyenne de 14 expériences est de :

SO_4Ba initial ... 106 mg.
SO_4Ba retrouvé.. 103 mg. } erreur inférieure à 3 p. 100

— pour les valeurs comprises entre 100 et 20 mg. (moyenne de 12 expériences) :

SO_4Ba initial ... 38 mg.
SO_4Ba retrouvé.. 38 mg. } erreur : 0 p. 100.

— pour les valeurs comprises entre 20 et 2 mg. (moyenne de 12 expériences) :

SO_4Ba initial ... 5,8 mg.
SO_4Ba retrouvé. 6,1 mg. } erreur : + 5 p. 100.

2° *Influence de la température.* — Les températures étudiées comprises entre 500° et 900° conduisent pratiquement à des résultats équivalents. Toutefois, les températures les plus élevées (750° à 900°), si elles accélèrent l'opération, rendent le résidu de plus en plus difficilement soluble dans l'eau chlorhydrique; les plus basses (500°) éternisent au contraire l'opération de l'élimination de l'acide phosphorique excédentaire. Nous considérons comme températures optima celles comprises entre 575° et 650°.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	$\frac{Ba}{SO_4Ba} = 0{,}588$	SO_4Ba arrondi en mg., en jeu.	SO_4Ba arrondi en mg., trouvé	Température	Résidu après incinération.	Poids de métaphosphate théorique $Ba(P_2O_6)^a$ (293)	Poids de P_2O_5 total trouvé	Total $P_2O_5 + BaO$ (comparer à IV)	Nombre de molécules de P_2O_5 en excès ramené à 1 mol. de métaphosphate
1	105	99	900°	165	133,5	120	181,7	0,50
2	103	99	720°	168	130	»	»	»
3	106	105	—	175	133,5	»	»	»
4	111	111	—	»	»	»	»	»
5	113	105	—	180	142	»	»	»
6	109	104	—	179	137	118,0	182,1	0,63
7	103	106	—	194	130	135	195,5	1,02
8	106	100	—	182	133,5	120	182,3	0,76
9	105	100	—	209	132	150	211,7	1,21
10	118	112	640°	232	149	162,5	231,9	1,15
11	105	103	—	201	132	140	201,7	1,09
12	103,8	96	575°	169	131,5	121	176	0,61
13	101	96	—	182	127	»	180,4	0,89
14	108	105	—	176	136	108,8	172,3	0,61
15	53,2	52	—	86	67	»	87,1	0,61
16	53	54	—	87	67	56	82,6	0,56
17	52	53	—	83	65,5	52	52	0,98
18	29	30	—	54	36,5	35	44,3	0,64
19	26	26	—	43	32,7	29	43,8	0,56
20	26	26	—	42,5	33,4	28,8	39,7	0,62
21	25	23	—	41	31,5	25	»	»
22	14	12	—	44	17,6	»	33,3	2,28
23	12,5	11	—	33	15,7	26	28,2	2,08
24	11	14,5	—	27,6	13,8	21,7	32,6	1,99
25	13	13,2	—	32	16,4	25	12,6	0,98
26	7	7	—	13	8,8	8,5	11,8	0,83
27	6	5	—	11,5	7,5	8,3	11,9	1,61
28	5	6	—	11,2	6,3	9,0	13,5	2,06
29	5,4	5,4	—	13,2	6,8	10,3	»	»
30	3,6	4	575°	4,5	»	»	»	»
31	2	2,5	—	2,5	5,5	6,6	3,08	»
32	2,5	2,9	—	3,1	9,5	11	5,88	»
33	2,5	2,7	—	3,1	8,6	10,1	4,95	»
34	101	98	500°	127,2	596,2	655,6	»	»

3° *Constitution du composé formé lors de la fusion phosphorique.* — Théoriquement, il devrait se former un métaphosphate à la température de l'opération et en présence d'un excès d'acide phosphorique. Différents phosphates, tant de baryum que de calcium, sont décrits dans la littérature par Maddrell [119], Ludert [121], Schwartz [122], Lindbom [123], Rose [124], Riban [125], etc.

Des différents corps qu'ils décrivent et des conditions opératoires qu'ils signalent, seuls les composés répondant à la formule générale suivante $(M^{++} P_2O_5)^n + n H_2O$ où n = 1, 2 ou 3, peuvent se former en ce qui nous concerne. Ils signalent tous, toutefois, leur insolubilité dans l'eau et les acides (ce que nous n'avons pas observé, signalons-le tout de suite).

Peut-on identifier le composé vitreux que nous avons observé avec un des produits précédents ? L'étude des cinq dernières colonnes du tableau nous fournit quelques indications à ce sujet. La colonne V indique le taux de métaphosphate théorique BaO, P_2O_5 qu'on aurait dû obtenir au sortir du traitement pyrogéné; la colonne IV mentionne les résultats effectivement obtenus (par pesée du résidu de la nacelle); on constate immédiatement que ces dernières valeurs sont nettement supérieures aux précédentes et qu'elles varient dans des limites assez grandes. La colonne VI mentionne le poids de P_2O_5 total retrouvé dans le liquide de précipitation terminal; la colonne VII indique la somme de P_2O_5 trouvée plus BaO calculé à partir du sulfate mis en jeu. Les valeurs obtenues montrent une concordance avec celles de la colonne IV. On peut donc penser que le résidu de l'incinération ne correspond pas à un composé défini, mais à un mélange de métaphosphate et d'acide métaphosphorique, ce dernier en plus ou moins grande quantité, combiné ou non au sel. La colonne VIII, enfin, en indiquant le nombre de molécules de P_2O_5 rapporté à une molécule de métaphosphate, illustre quantitativement l'hypothèse précédente. Si l'on remarque toutefois que le nombre de molécules de P_2O_5 en excès n'est jamais inférieur

à une demi-molécule, on peut admettre que le composé obtenu après fusion est réellement une combinaison de deux molécules de métaphosphate et d'une molécule d'acide métaphosphorique. Ce fait est corroboré par la solubilité de ce corps en milieu chlorhydrique dilué, alors que les auteurs précédents, comme nous l'avons vu, signalent l'insolubilité aqueuse et acide des différentes combinaisons métaphosphorico-barytiques qu'ils décrivent.

Comme toutefois on observe quand même un excès de P_2O_5 vis-à-vis de cette combinaison, on doit admettre finalement l'existence d'un mélange d'autant plus riche en acide métaphosphorique non combiné que la température d'obtention a été moins élevée et que la durée de l'expérience a été moins grande.

2° *Cas du sulfate de calcium*

Le tableau suivant résume notre expérimentation (voir page 41 ci-contre).

Observations :

1° Le point capital qui se dégage de ce tableau est l'absence totale de précipitation du sulfate de calcium dans la phase terminale, et cela même pour des doses cinq fois supérieures aux doses maxima de sulfate de baryum précédemment expérimentées.

2° *Influence de la température.* — Les observations antérieurement signalées au paragraphe correspondant du sulfate de baryum sont strictement applicables ici.

3° *Constitution du composé formé au cours de la fusion phosphorique.* — Nous n'avons opéré ici que quelques déterminations de la quantité totale de P_2O_5 contenu dans le liquide chlorhydrique, étant donné le peu d'importance de la question en ce qui nous intéresse.

Nous avons appliqué à ce dosage la méthode céruléomolybdique, c'est la raison pour laquelle nos déterminations n'ont porté que sur des opérations à faibles poids de sulfate.

I SO_4Ca 1/2 H_2O mis en jeu en mg.	II SO_4Ca retrouvé.	III Température.	IV Résidu de la calcination, en mg.	V Métaphosphate théorique : P_2O_5, CaO.	VI P_2O_5 total retrouvé, en mg.
101,5	0	720°	138,0	»	»
110,2	0	640°	311,4	»	»
105	0	575°	362	»	»
102,6	0	—	252,8	139,5	»
102	0	—	217	138,7	»
51,2	0	—	95,5	69,6	»
50,7	0	—	113,7	68,8	»
28,4	0	—	58,4	38,6	50
26	0	—	53,8	35,3	48
11,4	0	—	24,9	15,5	22
10	0	—	30,8	13,6	26
7,2	0	—	13,2	9,8	»
6,4	0	—	12	8,7	11
3,4	0	—	7	4,6	6
3	0	—	8,2	4,0	8
250	0	—	584,8	»	»
256	0	—	538,2	»	»
406	0	—	1031,0	»	»
407	0	—	918	»	»
503,8	0	—	1258,8	»	»
502	0	—	1396,0	»	»
248,8	0	—	764,8	»	»

La colonne IV donne le poids des résidus de la calcination, la colonne V celle du poids théorique de métaphosphate P_2O_5, CaO calculé; la colonne VI, le poids de P_2O_5 total trouvé.

L'ensemble de ces résultats montre que le résidu, après

calcination, est toujours très nettement supérieur au poids de métaphosphate théorique, sans qu'il soit possible, comme nous l'avons tenté, d'établir un rapport des combinaisons entre le métaphosphate réel et l'acide métaphosphorique en excès.

3° Cas d'un mélange de sulfate de baryum-sulfate de calcium

Il résulte essentiellement des deux séries d'expériences précédentes :

a) Que les sulfates de calcium et de baryum sont transformés quantitativement en dérivés métaphosphoriques par action à température convenable de l'acide phosphorique pur.

b) Que l'excès de l'acide phosphorique mis en jeu est pratiquement éliminé par la chaleur.

c) Que les deux métaphosphates peuvent être intégralement solubilisés en milieu aqueux chlorhydrique et à chaud sous forme d'orthophosphate.

d) Qu'en milieu chlorhydrique, seul le baryum est précipitable sous forme de sulfate, alors que l'ion calcium reste en solution lorsque les doses de départ sont inférieures à 500 mg.

Devant ces résultats, il nous était donc nécessaire, aux fins de vérification, de reprendre le même protocole expérimental sur un mélange de composition connue de ces deux sulfates et de déterminer s'il y avait ou non interférence dans leur précipitation terminale. C'est ce qui fait l'objet du présent paragraphe.

Le protocole expérimental fut strictement identique à celui qu'on a indiqué précédemment; signalons que les mélanges expérimentés étaient constitués par un poids constant de 100 mg. de sulfate de calcium auxquels étaient ajoutées des quantités croissantes de sulfate de baryum s'étendant entre 2 et 100 mg.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Expérience numéro	Poids SO_4Ba initial, en mg.	Poids SO_4Ca initial, en mg.	Résidu après incinération	SO_4Ba retrouvé, en mg.
1	60,8	114	407	64,2
2	53,8	101,8	355,6	55,2
3	31	97,8	362,8	32,0
4	57,6	131	294,8	56,2
5	13,9	115,9	352,7	14,5
6	13	126,4	357,2	13,2
7	4,8	145	404,8	6,0
8	8,6	100,3	352,3	7,4
9	2,4	102,8	263,2	2,9
10	3	98	128,8	3,0

Nota. — L'erreur moyenne calculée est de + 2 p. 100.

Conclusion. — Les résultats obtenus sont excellents.

CHAPITRE III

ESSAIS DE DOSAGE DE PETITES QUANTITÉS DE BARYUM SOUS FORME DE CHROMATE DE BARYUM

L'anion minéral donnant un des composés barytiques les plus insolubles est, sans conteste, le *chromate*. Or, cet anion se prête remarquablement à des dosages volumétriques ou colorimétriques très sensibles : c'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique sur les conditions de précipitation de ce composé et sur la spécificité de cette précipitation.

Nous laissons de côté la question du dichromate de baryum (déjà étudiée par d'autres auteurs), mais qui ne nous semble pas répondre aux finesses de l'analyse toxicologique [128].

ÉTUDE DE LA RÉACTION

I. — Détermination de la limite de sensibilité en milieu alcalin de la réaction ion chromique-ion baryum

A 10 ml. de solutions strictement titrées à 1, 0,1, 0,01 et 0,001 g. par litre de baryum, on ajoute 1 ml., soit de NH_4OH, soit de NaOH. On attend une demi-heure et on note la dilution maxima où n'apparaît plus le précipité d'hydroxyde. Puis, soit sur le filtrat (lorsqu'il y a précipitation), soit directement dans le mélange (lorsqu'il n'y a pas précipitation), on ajoute V gouttes de solution saturée de CrO_4K_2. On

attend vingt minutes et on note néphélométriquement la limite de précipitation.

Résultats. — En milieu ammoniacal, la limite de floculation de l'hydroxyde de baryum se situe pour une concentration inférieure, mais voisine de 100 mg. p. 1.000; celle du chromate de baryum est encore visible pour une concentration de 0,08 mg. de baryum p. 1.000.

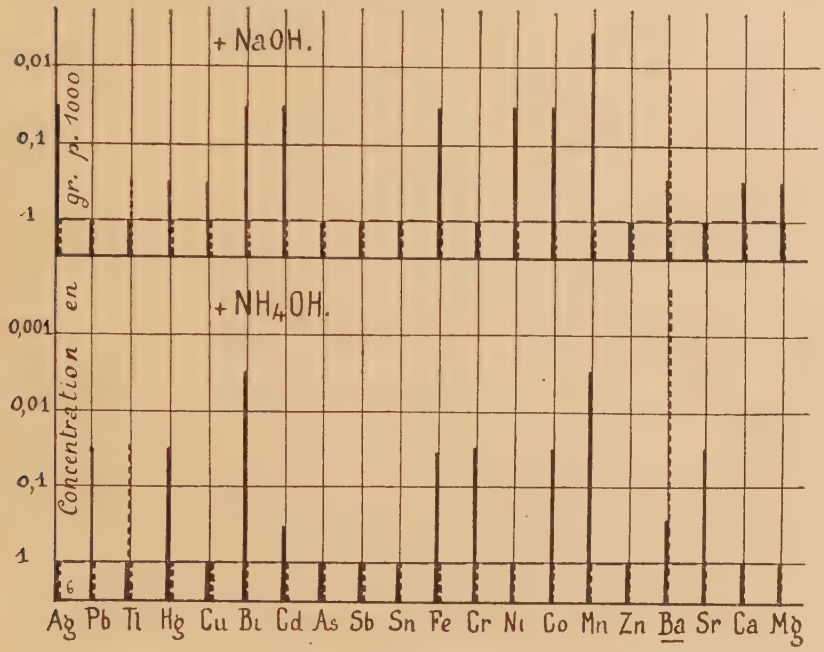

Fig. 6.

En milieu sodique, la limite de floculation de l'hydroxyde de Ba est la même que dans le cas précédent; celle du chromate est voisine seulement de 5 mg. p. 1.000. *La réaction est donc ici environ six fois moins sensible qu'en milieu ammoniacal.*

II. — Spécificité de la réaction

Nous avons cherché le comportement des autres cations toxiques ou usuels, dans les mêmes conditions expérimentales.

Les résultats sont mentionnés dans les graphiques de la fig. 6.

L'expérience montre donc que seul le thalium est capable de donner, avec le chromate, dans les conditions précitées, une combinaison insoluble, mais avec une limite de sensibilité considérablement réduite, surtout en milieu sodique. En tout cas, ni le plomb, ni l'argent, ni le bismuth ne viennent perturber les résultats.

Observations. — Les résultats de ces deux expériences semblent favorables aux idées précédemment exposées puisque (le Tl mis à part) l'hydroxyde alcalin ne peut floculer le baryum qu'à des taux supérieurs à 100 mg. p. 1.000, alors que, pour les taux inférieurs, il est insolubilisé en milieu ammoniacal jusqu'à une concentration de 0,8 mg. p. 1.000, sous forme de chromate. *Donc, nous avons une marge de sécurité s'étendant de 0,08 à 100 mg. de Ba p. 1.000, marge toxicologiquement largement suffisante pour pouvoir appliquer cette réaction de séparation du baryum.*

La limite extrême d'insolubilisation est, en outre, excellente puisqu'elle atteint moins d'un gamma par ml.

L'insolubilisation sous forme de chromate de Ba étant excellente et aisément réalisable, il nous reste donc à isoler et à doser ce composé. Pour l'instant, nous nous baserons sur les deux postulats suivants :

— *Tout le Ba a été isolé sous forme de chromate de Ba insoluble ne contenant que du Ba.*

— *La formule de ce composé est* CrO_4Ba.

Ces différentes hypothèses seront vérifiées par la suite.

Dans ces conditions, le dosage du Ba revient au dosage de l'ion chromique. Or, il existe pour cela des méthodes simples, pratiques et sensibles. Nous avons employé ou mis personnellement au point les méthodes suivantes :

— *Méthode iodométrique classique;*

— *Dosage à la diphénylcarbazide* (par application de la méthode de Brard du dosage de l'ion chromique en toxicologie) ;

— *Méthode au réactif hydrostrychnique* (réaction mise en évidence par Castagnou, Cazaux et M. Paul) ;

— *Méthode à l'acide perchromique* (mise au point par Castagnou et Bujard).

Avant d'indiquer les résultats obtenus avec chacune d'entre elles, nous décrirons au préalable le protocole général d'obtention du chromate de baryum tel qu'il fut utilisé dans tous les cas.

III. — Protocole expérimental

A 10 ml. d'une solution de titre connu en ion Ba, on ajoute, dans l'ordre, 1 ml. d'ammoniaque et V gouttes de solution de CrO_4K_2 à 10 p. 100. On attend une demi-heure. On ajoute finalement 0,2 ml. d'une solution de CO_3Na_2 anhydre à 5 p. 100 et 0,4 ml. d'une solution de Cl_2Ca, $6\,H_2O$ à 10 p. 100. On centrifuge.

Nota. — Le carbonate de calcium ainsi obtenu est nécessaire pour adsorber le précipité de CrO_4Ba qui, peu adhérent, serait aisément entraîné lors des décantations. Il se forme 1/20.000e de molécule de CO_3Ca. On lave le précipité à quatre reprises par de l'ammoniaque au demi ou de l'alcool à 60° ammoniacal au 1/10e.

C'est sur le culot terminal de décantation que l'on effectue le dosage du chromate, selon les techniques mentionnées précédemment.

DOSAGES

I. — Dosage iodométrique

En milieu acide et en présence d'iodure de potassium (tous deux en excès), l'ion dichromique libère une quantité d'iode correspondante à six équivalents; comme en milieu acide l'ion chromique se transforme en ion dichromique, il résulte que, à un Cr, donc à un Ba, correspond trois équivalents. Donc, à 1.000 ml. d'une solution 0,1 N de thiosulfate de sodium (qui titre l'iode libéré) correspond une quantité de baryum égale à 137/30.000 g.

a) *Dosage iodométrique en milieu sulfurique*

Dans le tube à centrifuger lui-même, on ajoute 20 ml. de SO_4H_2 au 1/20e, une pincée d'iodure de potassium exempt d'iode libre puis, goutte à goutte, la solution N/50 ou N/100 de $S_2O_3Na_2$ en présence d'empois d'amidon.

Cette méthode devait, dans notre esprit, pouvoir nous donner iodométriquement la quantité de chromate et, pondéralement (SO_4Ba), la quantité de Ba, ce qui nous permettait de définir la formule du chromate de Ba.

Résultats. — Nous n'en signalerons ici que quelques-uns parmi les très nombreux effectués, car ils s'avérèrent inégaux et déficitaires. Nous avons expérimenté sur des doses comprises entre 5 et 0,2 mg.

Ba mis en jeu	Ba retrouvé par iodométrie	Ba retrouvé pondéral (SO_4Ba)
20 mg.	17,55 17,01 18,27 18,27	19,14 17,40 18,76 16,24
4 mg.	4,05 3,96	6,96 3,48
3,3 mg.	3,06	2,78
1 mg.	0,90	0
0,5 mg.	0,4	0
0,2 mg.	0,1	0

Observations. — Les erreurs de dosage et les déficits constatés sont dus aux faits suivants :

1° Perte de CrO_4Ba en l'absence de CO_3Ca lors des décantations (expériences préliminaires).

2° Mauvaise dissolution du CrO_4Ba en milieu sulfurique, due à la formation d'une pellicule protectrice de SO_4Ba. La libération de l'ion chromique est progressive. Les meilleurs chiffres sont obtenus après attente de cinq heures dans le milieu acide exempt d'iode.

3° Perte importante par solubilité dans les eaux de lavage. Nous avons contrôlé cette solubilité par la réaction à la diphénylcarbazide. On constata la présence de chromate jusqu'au douzième lavage. Nous relaterons

en détail au paragraphe de ce réactif l'étude que nous avons faite sur l'influence de la composition des liqueurs utilisées. Disons tout de suite que celles ayant donné les meilleurs résultats sont l'ammoniaque au demi et l'alcool ammoniacal. Ce dernier n'est pas toutefois à conseiller dans le cas qui nous occupe, car il peut entraîner une réduction du chromate en sel de chrome. C'est en fonction des observations recueillies que nous avons adopté le protocole suivant.

b) *Dosage iodométrique en milieu chlorhydrique*

On reprend le culot convenablement lavé par XXX gouttes de ClH au demi; après dissolution (qui s'effectue aisément), on ajoute 20 ml. de SO_4H_2 N et on pratique le dosage iodométrique immédiatement. Il s'opère sans aucune difficulté ni « sans retour en arrière ».

Pour parfaire nos résultats, nous avons pratiqué le dosage pondéral du baryum sous forme de sulfate (en faisant la correction des cendres de l'empois d'amidon).

Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

Ba mis en jeu	Ba iodométrique	Ba pondéral
20 mg.	19,8	0
20 mg.	19,62	0
20 mg.	0	20,28
10 mg.	9,9	9,7
10 mg.	10,4	0
10 mg.	10,3	0
5 mg.	4,8	5,1
3,3 mg.	3,4	3,7
2,5 mg.	2,5	2,7
2 mg.	2,1	0
1 mg.	1,1	0
1 mg.	0,94	0
500 mcg.	580	0
500 mcg.	495	0
400 mcg.	360	0
200 mcg.	220	avec $S_2O_3Na_2$ 0,01 N
200 mcg.	225	avec $S_2O_3Na_2$ 0,01 N

Conclusions. — 1° La formule du chromate de baryum est donc bien CrO_4Ba puisque le Ba déterminé pondéralement correspond au Ba déterminé volumétriquement, soit en prenant l'équivalent iodométrique, soit en multipliant le poids du chrome trouvé par le coefficient 2,63 (rapport des poids atomiques du baryum et du chrome). Il s'agit donc d'une espèce chimique et non point d'une combinaison moléculaire, comme dans le cas du dichromate de Ba.

2° Les résultats obtenus montrent, en outre, que la méthode iodométrique donne des résultats parfaitement acceptables pour des quantités de baryum voisines de 200 mg. dans la prise d'essai, en tout cas considérablement plus sensibles que la méthode pondérale au SO_4Ba lorsque le métal existe dans la prise d'essai dans les limites comprises entre 0,2 et quelques milligrammes.

II. — Dosage a la diphényl-carbazide (D. P. C.)

On sait que la D. P. C. donne avec l'ion dichromique une coloration rouge très intense. Nous avons pensé que cette réaction excessivement sensible pouvait être appliquée au dosage de très faibles quantités de CrO_4Ba, et cela d'autant plus aisément que la coloration se développe en milieu acide.

Une étude préliminaire nous a montré que, si la nature de l'acide est sans influence, sa concentration, par contre, est importante tant sur la valeur qualitative et l'intensité de la teinte obtenue que sur la vitesse de son développement. En milieu très faiblement acide, une teinte violacée se développe très lentement; en milieu acide plus concentré, la coloration rouge immédiate atteint son maximum d'intensité en dix à quinze minutes, pour la conserver ultérieurement pendant au moins vingt-quatre heures.

Avant d'entreprendre toute recherche quantitative, nous avons établi au photocolorimètre la courbe d'étalonnage en fonction de doses croissantes de CrO_4K_2. Connaissant l'équivalent en Ba du Cr (2,63), on peut donc en déduire le taux du métal cherché.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

10 ml. de solution chromatée de titre connu exprimé en Cr et en Ba; 1 ml. de ClH 1/10e; V gouttes de solution alcoolique à 1 p. 100 de D. P. C. préparée extemporanément. Attendre une demi-heure et passer à la cellule.

La courbe de la figure 7 donne les variations d'intensité obtenues en fonction des déviations du milli-ampèremètre (100 - x trouvé).

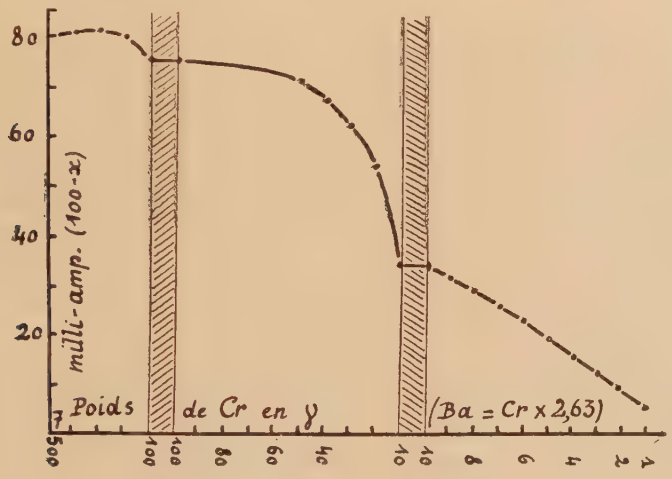

Fig. 7.

Courbe d'étalonnage à la diphényl-carbazide.

Cette courbe montre que les doses maxima mesurables compatibles avec cette technique sont de 100 mcg. en Cr métal (soit 263 mcg. en Ba) pour 10 ml. du liquide étudié. La valeur minima aisément dosable est encore de 1 mcg., mais la sensibilité organoleptique de la réaction permet de descendre beaucoup plus bas (1/10e de mcg.). Plusieurs séries de déterminations furent effectuées en présence de différents taux d'acidité, tant sulfurique que chlorhydrique : les résultats obtenus sont superposables; la courbe signalée représente la moyenne de six déterminations. La meilleure bande de lecture est comprise en 1 et 30 mcg.

Ces données de base étant établies, il nous restait mainte-

nant à déterminer le comportement de la réaction dans le cas particulier du CrO_4Ba.

Technique opératoire suivie. — Nous tenons à rappeler ici que les dosages colorimétriques à la D. P. C. ont porté sur le culot final de centrifugation du précipité de chromate de baryum et de CO_3Ca, dont les conditions d'obtention ont été définies antérieurement. Ce précipité est aisément dissous dans 10 ml. d'eau chlorhydrique à 10 p. 100. On ajoute à cette solution V gouttes de solution alcoolique de D. P. C., on attend une demi-heure et on compare colorimétriquement.

Résultats. — Les premières expériences furent loin de confirmer les espoirs que nous avions mis dans cette technique. Les déficits constatés étaient considérables. Nous avons fait plusieurs centaines de dosages et il serait fastidieux ici de les relater, c'est pourquoi nous nous contenterons d'exposer uniquement les conclusions auxquelles nous sommes parvenue en les illustrant au besoin de quelques exemples.

La réaction à la D. P. C. étant d'une sensibilité extrême, notre premier devoir était de nous assurer que les eaux de lavages étaient dépourvues d'ion chromique provenant de l'excès nécessaire de réactif ajouté pour la précipitation barytique.

Il est une règle qui veut que quatre lavages suffisent pour éliminer totalement l'excès d'un réactif précipitant; c'est pourquoi nous fûmes surprise de constater que les cinquième, sixième, septième... douzième lavages donnaient encore une réaction faible mais nette. Il n'y a donc aucun doute, le *CrO_4Ba est partiellement solubilisé dans les eaux de lavages.*

Nous avons suivi, à la cellule, les modalités de cette dissolution. Les lavages étaient effectués avec un volume connu de la solution étudiée ammoniacale, dont nous définirons ultérieurement la composition. Sur la totalité du liquide de centrifugation, on dosait, à la D. P. C., la quantité d'ion chromique solubilisé, grâce à la courbe d'étalonnage. Nous

donnons ci-après, sous forme de graphiques, quelques-uns des résultats moyens obtenus. Les valeurs portées en abcisse correspondent au nombre de lavages; les valeurs portées en ordonnée, aux quantités de chromate (exprimées en baryum) contenues ou retrouvées dans 10 ml. du centrifugat correspondant.

Lavages effectués à l'eau ammoniacale à 10 p. 100. — C'est dans ce milieu que nos premières expériences furent effectuées. Les résultats initiaux furent entachés d'erreur par suite de perte mécanique du précipité de CrO_4Ba, c'est la raison qui nous a amenée à introduire le CO_3Ca comme adsorbant. De ce fait, nous avons vérifié au préalable que ce précipité étranger, mais nécessaire, était incapable de fausser les résultats par apport secondaire indirect d'ion chromique. Les essais à blanc ont donné les résultats mentionnés dans la figure 8.

Quelques résultats obtenus lors du lavage du précipité de CrO_4Ba en présence de CO_3Ca avec l'eau ammoniacale à 10 p. 100 sont mentionnés sur la figure 9. Dans cette figure, la courbe I correspond à un dosage de 1.000 mcg. de baryum. On a retrouvé dans le culot, par dosage de la D. P. C. (sur une dilution au $1/10^e$), 895 mcg. et, dans les eaux de lavage (de la quatrième à la septième), 88,6 mcg., soit un total de 963 mcg. contre 1.000 théoriques. Les autres courbes de la même figure correspondent à des dosages portant sur 50 mcg.; on retrouve respectivement, dans les culots de centrifugation, 19 et 15 mcg., et dans la somme de tous les centrifugats, respectivement, 49 et 39 mcg., ce qui donne un total de 68 et 54 mcg. Donc, pour 1.000 mcg., on trouve un léger déficit; pour 50 mcg., au contraire, un fort excès *après cette correction approximative*. Donc, les résultats sont peu satisfaisants. Raisonnons au point de vue théorique : le chrome dosé dans le centrifugat peut avoir deux origines :

— celle provenant de l'excès de réactif précipitant (qui doit s'éliminer selon une fonction expotentiellement décroissante, voir fig. 8) ;

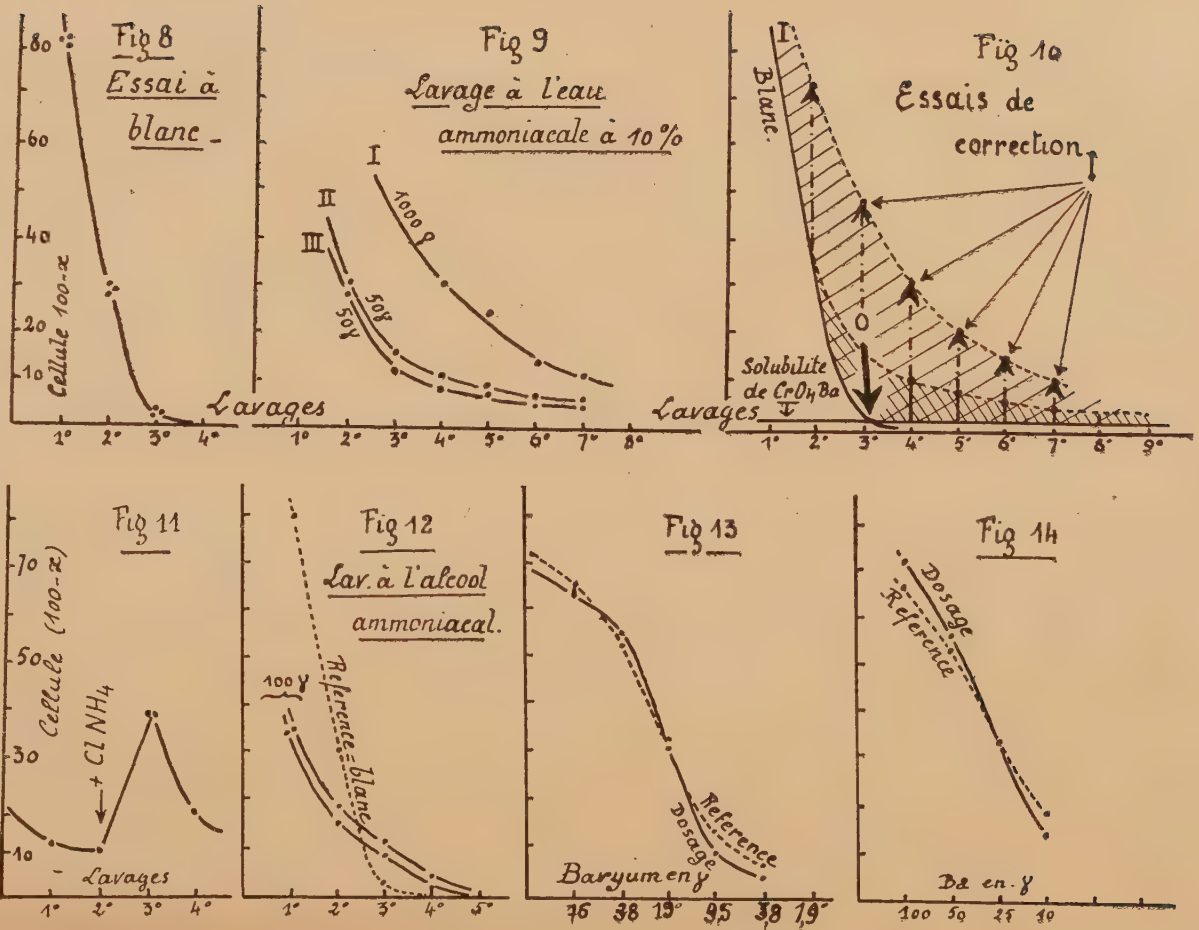
Fig 8
Essai à blanc -
Cellule 100-x
Lavages
Fig 9
Lavage à l'eau ammoniacale à 10 %
I
II
III
1000 g
50 g
50 γ
Lavages
Fig 10
Essais de correction
I
Blanc
O
Solubilité de CrO4Ba
Lavages
Fig 11
Cellule (100-x)
+ Cl NH4
Lavages
Fig 12
Lav. à l'alcool ammoniacal.
100 γ
Référence
Blanc
Fig 13
Référence
Dosage
Baryum en γ
Fig 14
Dosage
Référence
Ba en γ

— celle provenant de la solubilisation physique du chromate insoluble (quantité qui, à priori, doit être constante).

En ce qui concerne CrO_4Ba, nous avons antérieurement déterminé cette solubilité : *0,8 mcg. p. 10 ml.* Donc, quelle que soit la quantité de CrO_4Ba mise en jeu, l'étude des eaux de lavages doit nous conduire à une courbe (courbe I de la figure 10) caractérisée par le point d'inflexion 0, point de rencontre de la branche descendante (correspondant à l'élimination de l'excès du réactif) et de la branche horizontale (caractéristique de la solubilité du CrO_4Ba).

Or, si l'on compare à cette courbe théorique celles que nous avons réellement obtenues (courbes II et III de la figure 10), nous constatons une grande différence qui est fonction de la dose de baryum mise en jeu, donc de celle du chromate insolubilisé.

Les zones hachurées représentent, exprimé en Ba, l'excès d'ion chromique libéré dans la phase aqueuse de lavage par le précipité. Mais cet ion chromique, vu sa quantité, ne peut correspondre à du chromate de baryum répondant à la formule CrO_4Ba; *il provient donc obligatoirement d'une hydrolyse de ce sel.* La phase insoluble s'appauvrit en ion chromique libéré dans la phase aqueuse, tout en s'enrichissant en baryum.

C'est la raison pour laquelle on trouve des déficits importants en Ba lorsqu'on dose ce dernier, par l'intermédiaire de l'ion chromique, dans le culot de centrifugation, et cela d'autant plus, comme nous l'avons observé bien souvent, que la quantité de Ba mise en jeu est elle-même plus faible. L'intensité de cette hydrolyse est proportionnellement d'autant moins marquée que la dose de CrO_4Ba est plus importante, car cette hydrolyse s'effectue par interface dans un volume liquidien constant. La surface du précipité ne croît pas proportionnellement à son poids, car il tend à l'état cristallisé, en fonction de l'accroissement de sa masse. Les valeurs suivantes illustrent cette hypothèse :

Pour 100 mcg., on en retrouve 92; pour 50 : 28, et pour

25 : 16. Ce fait est démontré, en outre, par la courbe I de la fig. 9 et par les résultats des dosages iodométriques et pondéraux précédemment exposés.

Donc, tout dosage précis de très faibles doses de Ba (de l'ordre du mcg. ou de quelques dizaines de mcg.) est voué, dans les conditions opératoires précédentes, à un échec. L'erreur pourrait être corrigée par la détermination des valeurs représentant la différence entre la quantité de Ba déterminée dans le centrifugat pour chaque lavage et celle correspondant à la courbe de référence déterminée sur l'essai à blanc. Cette correction ne nous a donné que des résultats très approximatifs, comme il fallait s'y attendre, car c'est une longue somme de faibles valeurs comportant chacune une marge d'erreur.

La seule façon de réduire cette erreur est de freiner au minimum les phénomènes hydrolytiques. Nous avons essayé d'atteindre ce but en modifiant la composition des eaux de lavage. Nous avons employé successivement :

— la solution acéto-acétique très diluée;
— un milieu ammoniacal enrichi en $ClNH_4$;
— l'alcool ammoniacal;
— un milieu ammoniacal concentré.

1° *Essai de lavage en milieu acéto-acétique très dilué.* — L'addition de ce réactif, aussi dilué soit-il, entraîne une dissolution totale du précipité.

2° *Lavage en milieu ammoniacal enrichi en $ClNH_4$.* — On sait que le $ClNH_4$ favorise la précipitation du dichromate de Ba à partir du dichromate d'ammonium. C'est la raison pour laquelle nous avons tenté son emploi dans nos expériences. Les eaux de lavage utilisées contenaient 1 ml. de solution saturée de $ClNH_4$, 1 ml. de NH_4OH, 8 ml. de H_2O.

Le centrifugat est trouble; le précipité se dissout progressivement dès les premiers lavages. La courbe de la figure 11 montre remarquablement cette action néfaste; elle a été obtenue en substituant, lors d'un quatrième lavage, la solution chlorurée ammoniacale à la solution ammoniacale à 10 p. 100.

En résumé, le chlorure d'ammonium favorise la dissolution du chromate de Ba au lieu de s'y opposer.

3° *Alcool ammoniacal.* — Le milieu de lavage utilisé est de l'alcool à 60° contenant 10 p. 100 d'ammoniaque. Ce mélange a été choisi à bon escient. Un exemple des résultats obtenus est mentionné sur la fig. 12, comparativement à la courbe des lavages des essais à blanc. On constate une amélioration manifeste comparativement aux résultats obtenus avec l'eau ammoniacale (comparer avec la fig. 9). Ce graphique montre, en outre, que le cinquième lavage est toujours dépourvu de chromate, alors qu'il n'en est pas ainsi quand on utilise l'eau ammoniacale à 10 p. 100. Il y a donc accroissement marqué de l'élimination du réactif chromaté en excès et diminution des phénomènes hydrolytiques.

L'amélioration des résultats obtenus est illustrée par la courbe de la figure 13, comparant la courbe étalon photocolorimétrique à celle obtenue sur des quantités identiques d'ion Ba traité par cette méthode. Il existe une bonne superposition des deux courbes, dans l'ensemble (sauf un léger décalage pour les doses minima, ce qui semble prouver que le phénomène hydrolytique se manifeste encore, mais avec une intensité réduite). Les conditions les meilleures sont obtenues pour les doses de Ba voisines de 25 mcg.

4° *Eau ammoniacale concentrée.* — Le liquide de lavage est de l'eau ammoniacale au demi. La figure 14 compare les résultats obtenus (selon le même protocole que dans le paragraphe précédent) à la courbe d'étalonnage. Les résultats sont très légèrement supérieurs aux valeurs théoriques. Les meilleurs résultats sont encore, ici, donnés pour 25 mcg. en Ba.

Conclusion. — Le dosage de très petites quantités de CrO_4Ba peut donc s'effectuer parfaitement par la D. P. C., dans les conditions suivantes :

Précipiter le Ba en milieu aqueux ammoniacal à 10 p. 100, sous forme de chromate, par un excès de CrO_4K_2; attendre

une demi-heure (plusieurs heures sont préférables) ; ajouter les générateurs de CO_3Ca; centrifuger et laver quatre fois, soit avec de l'alcool à 60° ammoniacal à 10 p. 100, soit avec de l'ammoniaque au demi. Reprendre le culot final par 10 ml. de ClH à 10 p. 100 et ajouter V gouttes de solution à 1 p. 100 dans l'alcool à 95° de D. P. C. Attendre une demi-heure et comparer au photo-colorimètre.

Les meilleurs résultats photo-colorimétriques sont obtenus pour les quantités de baryum comprises entre 25 et 1 mcg. p. 10 ml.

III. — Essai de dosage du chromate de baryum par le réactif hydrostrychnique de Denigès

Le réactif hydrostrychnique de Denigès est un réactif général de tous les oxydants. Castagnou, Cazaux et M. Paul, dans l'étude qu'ils poursuivent actuellement au laboratoire, ont mis notamment en évidence l'extrême sensibilité de ce réactif à l'égard de l'ion chromique. Nous avons essayé d'adapter cette réaction au cas particulier du dosage du chromate de baryum.

Ces auteurs ont montré que ce réactif donne, avec l'ion chromique, une intense coloration rouge. Ils ont étudié la courbe de sensibilité de la réaction pour les doses excessivement faibles atteignant le 1/10e de mcg. en Cr dans une prise d'essai de 5 ml.

Nous avons effectué la courbe d'étalonnage de notre photo-colorimètre dans les conditions expérimentales qu'ils nous ont indiquées.

Réactif : 50 ml. de solution de sulfate de strychnine à 0,5 p. 100; 50 ml. de ClH pur; 6 g. de zinc amalgamé. Faire bouillir dix minutes; refroidir (le zinc doit avoir complètement disparu) ; compléter à 100 ml.

Technique. — A 5 ml. de la solution de chromate de titre connu, ajouter 2 ml. du réactif. Attendre une demi-heure et passer au photo-colorimètre. Les résultats obtenus, expri-

més en Cr et en Ba (Ba = Cr × 2,63) sont mentionnés dans la fig. 15, courbe I.

Cette courbe montre que, pour des doses supérieures à 20 mcg. en Cr dans la prise d'essai, la teinte n'est plus fonction de la concentration. Pour les doses inférieures, au contraire, il existe une proportionnalité marquée.

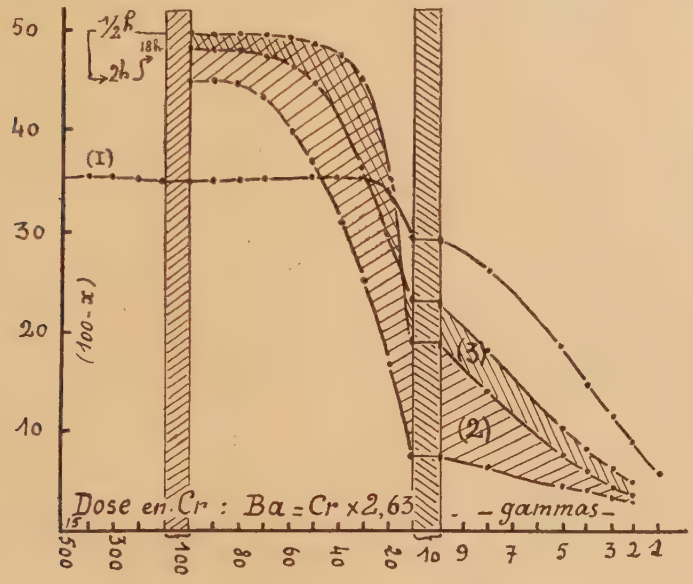

Fig. 15.

Courbe I. — Rapport : 5 ml. solution pour 2 ml. réactif.
Zone (2) : marge de variation de la teinte en fonction du temps.
Zone (3) : marge de variation en fonction du réactif.
Autres courbes : 1 ml. solution pour 5 ml. de réactif.

Nous avons pensé que la constance de la teinte obtenue pour les doses supérieures à 20 mcg. provenait d'un manque de réactif; c'est pourquoi nous avons repris nos expériences en augmentant sa proportion, pour les mêmes doses de chromate.

Nous avons effectué des courbes similaires dans les conditions suivantes : solution chromatée : 1 ml.; réactif : 5 ml. En outre, les mesures colorimétriques furent pratiquées au bout d'une demi-heure, de trois quarts d'heure, de deux heures, de dix-huit heures (voir figure 15).

Les résultats obtenus nous permettent d'apporter les observations suivantes :

a) Une forte concentration en réactif sensibilise et proportionnalise la teinte pour les fortes teneurs étudiées ne dépassant pas toutefois 50 mcg. en Cr. Par contre, cet accroissement de concentration en réactif écrase la proportionnalité de la teinte pour les dilutions ultimes.

b) On observe une variation sensible de l'intensité de la teinte en fonction du temps. La teinte la plus intense est obtenue au bout de trente minutes; elle diminue ensuite pour atteindre un minimum entre la quarante-cinquième et la cent-vingtième minute, pour remonter à la dix-huitième heure.

c) La teinte subit également des variations qualitatives en fonction de la concentration en chromate et du temps. Pour les fortes concentrations (où il n'y a pas proportionnalité de teinte), la couleur est franchement « saumon » dès l'addition du réactif. Pour les faibles doses, elle est, au contraire, nettement rose. Mais, au bout de dix-huit heures, toutes les colorations deviennent rose-orangé.

d) La limite de sensibilité organoleptique est bien de $1/10^{e}$ de mcg. en Cr dans 5 ml. de solution, soit sensiblement 3 mcg. en Ba.

Cette étude préliminaire nous montre donc que :

a) Les meilleures conditions opératoires pour la sensibilité des dosages sont celles définies par les auteurs suscités, c'est-à-dire 5 ml. de solution chromatée plus 2 ml. de réactif.

b) On ne peut arriver à doser que de très faibles quantités de chromate, donc de baryum, comprises pour ce dernier dans la bande de 50 à 3 mcg.

c) Les différentes courbes d'étalonnage accusent des différences manifestes supérieures aux erreurs expérimentales colorimétriques. Elles proviennent de la nature et de la composition du réactif employé qui, ne se conservant pas, doit être préparé chaque fois. De ce fait, il est impossible,

à notre avis, pour toute mesure exacte, de se reporter à une courbe d'étalonnage standard. Il est donc absolument nécessaire de préparer pour chaque dosage, concomitamment, une gamme de références avec la même réaction hydrostrychnique : c'est seulement dans ces conditions que les résultats atteindront leur maximum de précision.

C'est en fonction de ces résultats que nous avons étudié la possibilité d'un dosage du chromate de baryum par ce réactif.

Nous avons opéré dans les conditions strictement identiques à celles précisées au début de ce chapitre, c'est-à-dire sur le culot de centrifugation contenant le chromate de baryum et le carbonate de calcium convenablement lavés.

Nous signalerons ici simplement quelques-uns des résultats que nous avons obtenus :

1° Lavage à l'eau ammoniacale au 1/10e. Dosage sur le mélange : eau = 1 ml. + R. H.-St. = 5 ml. Gamme étalon standard :

5 mcg. → 0; 10 mcg. → 5,2; 20 mcg. → 15,6; 25 mcg. → 15,6; 50 mcg. → 20,8; 80 mcg. → 25,2; 100 mcg. → 26.

On constate un déficit marqué pour tous les dosages, mais tout particulièrement pour les fortes doses étudiées. Ce déficit est également dû à l'emploi d'eau ammoniacale à 10 p. 100.

2° Lavage à l'eau ammoniacale au demi. Dosage sur le mélange : eau = 1 ml. + R. H.-St. = 5 ml. Gamme étalon standard :

10 mcg. → 9,75; 20 mcg. → 20,8; 25 mcg → 23,9; 50 mcg. → 46; 80 et 100 mcg. → 46.

On observe ici une amélioration manifeste des résultats que nous considérerons, vu les difficultés opératoires, comme fort corrects pour les quantités de Ba inférieures à 50 gammas.

3° Mêmes conditions opératoires que précédemment, mais reprise du culot par de l'eau chlorhydrique au 1/10e, suivie d'une dilution supplémentaire au 1/2, au 1/15e ou au 1/10e,

pour amener la concentration en chromate dans les limites 0 - 20 mcg. en Cr.

50 mcg. → 54; 80 mcg. → 79,3; 100 mcg. → 104.

Ces résultats corrects confirment nos observations précédentes.

Essai de dosage du Ba pris sous forme de sulfate. — Nous avons ensuite essayé d'appliquer cette technique au dosage du baryum pris sous forme de sulfate et mélangé à un excès de carbonate de calcium :

A 100 mg. de CO_3Ca on ajoute de 5 mg. à 250 mcg. de Ba sous forme de sulfate, obtenu par mélange d'une solution titrée de Cl_2Ba et de SO_4H_2. Les sept mélanges examinés furent traités par la fusion phosphorique et le résidu par l'eau chlorhydrique. La solution obtenue alcalinisée par l'ammoniaque ne montre la formation d'aucun floculat; on l'additionne de chromate de potassium puis de carbonate de calcium. Le culot de centrifugation est repris par 5 ml. d'eau chlorhydrique à 10 p. 100 et par 2 ml. de réactif H.-St. Les colorations obtenues sont comparées à une courbe étalon préparée extemporanément. (Des dilutions préalables étaient effectuées pour se trouver dans les conditions optima de lecture.)

Observations. — 1° Pour les doses de Ba initiales comprises entre 5 et 1 mg., les résultats obtenus sont approximatifs; les erreurs moyennes sont de l'ordre de 25 à 30 % (sauf un cas où, pour 3 mg., nous avons retrouvé 3,05 mg.). Ils sont donc fortement déficitaires. Ce fait s'explique par les très fortes dilutions où l'on doit amener les résidus de centrifugation, de l'ordre du 1/200e au 1/500e.

2° Pour les doses inférieures au mg., l'erreur moyenne, tantôt en excès, tantôt en défaut, est réduite à 10 p. 100, à condition, toutefois, que la courbe de référence soit effectuée comparativement aux dosages avec le même réactif et dans le même temps.

En conclusion, nous dirons que cette technique opératoire est aussi sensible que celle à la D. P. C., mais qu'elle néces-

site des précautions expérimentales beaucoup plus draconiennes, pour une marge d'utilisation plus restreinte et pour une spécificité moindre. Elle ne peut convenir que pour des doses infimes de chromate; dans ce cas, elle rachète par sa précision l'infériorité qu'elle manifeste pour les concentrations plus élevées.

IV. — Dosage du chromate de baryum par la réaction a l'anhydride perchromique

Castagnou et Bujard [126] ont mis au point une technique colorimétrique de dosage de petites quantités d'ion dichromique, basée sur la stabilisation de la teinte bleue de l'anhydride perchromique obtenu par action de l'eau oxygénée en milieu acétonique et sulfurique. Nous avons essayé d'appliquer cette réaction colorée au cas du chromate de baryum, après avoir vérifié que les meilleures conditions opératoires et la limite de sensibilité qu'ils signalent soient exactes.

Dans le cas qui nous intéresse, l'acide sulfurique ne pouvant être employé pour les raisons que nous avons antérieurement signalées, nous avons vérifié que l'acide chlorhydrique, employé aux mêmes concentrations ioniques, donne la même réaction avec la même intensité.

Malheureusement, les quantités optima d'acide que nécessite la réaction immédiate sont très difficiles à concilier avec nos conditions expérimentales : en effet, pour assurer la dissolution totale du chromate de baryum et du carbonate de calcium adsorbeur, il est nécessaire d'employer un excès imprévisible d'acide. Si, tout calcul fait, un dixième de ml. d'acide chlorhydrique dilué au 1/10^{e} est suffisant pour assurer la solubilisation du 1/20.000^{e} de molécule de CO_3Ca, par contre, la quantité nécessaire à la solubilisation du chromate est inconnue, car elle est évidemment fonction de la quantité de ce dernier.

Il nous a donc fallu reprendre l'étude de la réaction pour l'adapter à nos conditions expérimentales. De l'ensem-

ble de nos expériences qui ont porté sur les quatre constituants de la réaction eau-acétone-acidité-eau oxygénée, il résulte que :

a) Le milieu réactionnel défini par les précédents auteurs, constitué par un volume de solution aqueuse, quatre volumes d'acétone et II gouttes de perhydrol, est bien celui qui donne le maximum d'intensité de coloration pour un taux donné en chromate de baryum.

b) En milieu peu acide (I goutte d'une solution à 1/100e de ClH), la teinte obtenue est effectivement mauve, mais elle vire au bleu franc pour un très faible accroissement de l'acidité et se maintient à cette couleur, quel que soit cet accroissement.

c) L'acidité du milieu joue un rôle considérable dans la valeur de l'intensité de la teinte et dans sa vitesse d'apparition. Au fur et à mesure que l'acidité croît, le temps d'apparition augmente. Pour une acidité de 1/10e de ml. de ClH à 10 p. 100, il faut une heure pour atteindre l'intensité maxima, et pour 3/10e de ml. il faut environ trois heures.

Cette vitesse peut être accélérée par chauffage, mais la volatilité de l'acétone rend cette possibilité peu pratique et même néfaste.

En fonction de ces résultats, nous avons défini les conditions optima de la réaction que nous résumerons ci-dessous.

Technique opératoire. — Sur le culot final contenu dans le tube à centrifuger, constitué par le mélange CO_3Ca-CrO_4Ba, ajouter, dixième par dixième de ml., du ClH dilué au 1/20e, jusqu'à ce que, par une agitation *prolongée* et en s'aidant si besoin d'un agitateur à pointe très effilée, le précipité se dissolve; généralement, 2 à 3/10e de ml. suffisent. *De toute façon, ajouter un minimum d'acide.*

Après dissolution, compléter le volume final à 1 ml., avec de l'eau distillée.

Ajouter 4 ml. d'acétone et II gouttes d'eau oxygénée à 100 volumes. Attendre une heure à température ordinaire.

Il se développe lentement une très belle coloration bleue stable.

Nota. — On observe, après addition d'eau oxygénée, la formation d'un très léger floculat. Comme la réaction a été effectuée dans le tube à centrifuger lui-même, on procède à une centrifugation qui donne un liquide parfaitement clair que l'on décante dans un tube à essai.

Dosage. — L'intensité de la teinte est parfaitement proportionnelle dans les limites étudiées qui s'étalent de 2.000 à 50 mcg. de baryum (cette dernière valeur marquant la limite de sensibilité).

Pour effectuer un dosage basé sur cette réaction, deux techniques sont possibles pour comparer l'intensité obtenue :

a) Soit préparer des étalons colorés en partant d'une solution de chromate de potassium titrant 1/2,63 g. de chrome métal sous forme de chromate de potassium et employée à des dilutions telles qu'un demi-ml. contienne 2.000, 1.000, 500, 400... 50 mcg. de baryum. Ajouter dans chaque tube 1/10e de ml. de ClH 1/20, 0,4 ml. d'eau distillée et continuer la réaction comme indiqué plus haut.

Nous ne conseillons toutefois pas cette technique opératoire : elle est sujette à erreur du fait des différences d'acidité des deux milieux réactionnels.

Nous préférons partir de trois solutions étalons de baryum à 1.000, 500 et 200 mcg. de métal dans 10 ml. d'eau que l'on traite dans les mêmes conditions opératoires que le dosage : addition de 1 ml. de NH_4OH, V gouttes de solution de chromate et les générateurs de CO_3Ca. De ce fait, l'erreur d'acidité est réduite au minimum et les résultats sont beaucoup plus comparables.

Le dosage final se fait par la technique habituelle de colorimétrie : au photocolorimètre pour les fortes doses (au-dessus de 500 mcg.), au colorimètre de Duboscq pour les doses inférieures.

Cette technique présente donc un intérêt marqué pour les

quantités de baryum en expériences comprises entre 2 mg. et 100 mcg., valeurs pour lesquelles la méthode pondérale ne peut donner qu'une approximation nettement insuffisante dans les conditions habituelles du laboratoire.

Une fois le culot de centrifugation obtenu, elle ne nécessite que des manipulations simples, des réactifs très courants et un temps se chiffrant à quelques minutes.

V. — Conclusions

En résumé de cette étude, nous pouvons dire, qu'au point de vue analytique, l'ion Ba peut être dosé avec une excellente précision par précipitation, sous forme de chromate en milieu ammoniacal.

Nous avons établi les limites de concentration pour lesquelles la réaction est spécifique et totale, ainsi que les conditions opératoires d'obtention à l'état de pureté.

Nous avons ensuite étudié, adapté, discuté et mis au point diverses méthodes de dosage de ce sel basées sur la présence du groupe chromique.

1° *Méthode volumétrique*, par dosage iodométrique. — Les résultats sont excellents pour des quantités de baryum supérieures à 0,2 mg.

2° *Méthodes colorimétriques.*

a) *A la diphénylcarbazide.* — On obtient en milieu acide une intense coloration rouge proportionnelle dans la gamme allant de 50 au 1/10e de mcg.;

b) *Au réactif hydro-strychnique*, qui donne également en milieu acide une forte coloration rose proportionnelle pour les quantités allant de 25 à 1 mcg., mais sujette à des variations d'intensité en fonction du temps et du réactif;

c) *A l'anhydride perchromique*, donnant dans un milieu au minimum d'acidité une coloration bleue parfaitement adaptée aux doses s'étalant de quelques mg. à 50 mcg.

Nous disposons donc de plusieurs techniques dont les sensibilités optima s'étagent dans tous les octaves des concentrations barytiques possibles.

CHAPITRE IV

APPLICATIONS TOXICOLOGIQUES

Nous venons d'établir dans les chapitres précédents les points analytiques essentiels suivants :

Le sulfate de baryum, comme tous les sulfates insolubles étudiés, peut être transformé quantitativement en dérivé métaphosphorique par double décomposition pyrogénée en présence d'un excès d'acide phosphorique. Le composé formé est hydrolysable en phosphate en milieu aqueux chlorhydrique. Le baryum, combiné primitivement au sulfate, se trouve intégralement ionisé et peut être quantitativement reprécipité de cette solution sous forme de sulfate.

Le sulfate de calcium, au contraire, transformé en phosphate dans les mêmes conditions opératoires, n'est pas reprécipitable sous forme de sulfate dans les limites que nous avons précisées.

Donc, dans le cadre de la recherche toxicologique du baryum, *nous avons à notre disposition un moyen de séparer totalement ces deux sulfates insolubles.*

Ce point est capital, car dans la technique toxicologique classique, la détection et le dosage du baryum se font par précipitation sulfurique dans le liquide provenant de la fusion alcaline des cendres des organes (cendres riches en calcium), et le précipité obtenu est le seul critère de la

présence du baryum (si on excepte la réaction qualitative à l'acide iodique de DENIGES), sans qu'il soit possible toutefois de savoir la part que prend ce calcium dans la précipitation.

Nous avons établi, en outre, que l'ion baryum peut être *spécifiquement insolubilisé sous forme de chromate de baryum en milieu ammoniacal*, et cela beaucoup plus profondément que par l'intermédiaire du sulfate. La combinaison chromatée, isolée dans les conditions que nous avons définies, peut être aisément dosée par une des techniques que nous venons de résumer dans les conclusions du précédent chapitre.

Ce sont essentiellement ces résultats analytiques que nous avons essayé d'appliquer à la recherche et au dosage du baryum en toxicologie.

Cette étude comprendra plusieurs points :

1° Détermination de l'influence de l'acide phosphorique dans le liquide d'hydrolyse du métaphosphate, sur la précipitation du chromate de baryum en milieu ammoniacal.

2° Essai de dosage du baryum sur un liquide de destruction nitro-sulfurique ultérieurement additionné d'une quantité connue de baryum.

3° Dosage toxicologique du baryum dans des organes d'animaux intoxiqués expérimentalement par un composé de ce métal.

I. — DÉTERMINATION DE L'INFLUENCE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DU LIQUIDE D'HYDROLYSE DU MÉTAPHOSPHATE, SUR LA PRÉCIPITATION DU CHROMATE DE BARYUM EN MILIEU AMMONIACAL.

Nous avons pensé que, dans un tel mélange, l'alcali ajouté était peut-être capable, à lui seul, d'insolubiliser le baryum sous forme de phosphate. De ce fait, l'addition ultérieure de chromate de potassium rendrait illusoire toute précipitation quantitative barytique.

Une série d'expériences fut donc entreprise avec un proto-

cole expérimental rigoureusement calqué sur celui qui nous a permis d'établir la figure 6 du chapitre III. Les liquides de départ furent des solutions aqueuses chlorhydro-phosphoriques barytées contenant dix fois environ la dose maxima d'acide phosphorique que l'on rencontre en pratique dans ces liquides. (Cette dose fut définie en fonction des dosages de P_2O_5 pratiqués dans les expériences précédemment relatées.)

La formule de la solution était la suivante :

ClH	150 ml.
PO_4H_3 pur	60 ml.
Ba^{++}	de 1 à 0,001 g. p. 1.000
H_2O ..... q. s. p.	1.000 ml.

A 10 ml. de ce mélange on ajoutait de l'ammoniaque ou de la soude en quantité suffisante pour obtenir une alcalinité de 10 p. 100. (L'opération était poursuivie comme précédemment exposé.)

Les résultats sont mentionnés dans la fig. 16 (voir p. 70).

Observations. — L'examen de ce graphique montre qu'en milieu ammoniacal — le seul qui nous intéresse —, le baryum est totalement insolubilisé sous forme de phosphate avant toute action du chromate. Il s'ensuit que la présence d'un excès d'acide phosphorique présente une action très néfaste sur la précipitation du chromate de baryum et, qu'en outre, la limite de précipitation, tant du phosphate de baryum que du chromate, est considérablement abaissée.

Mais le graphique nous montre aussi que la précipitation du phosphate de calcium est beaucoup plus sensible que celle du phosphate de baryum. Nous avons donc essayé de dévier la réaction en ajoutant à la solution chlorydro-phosphorique barytée un léger excès de Cl_2Ca avant l'addition d'ammoniaque. Dans ces conditions, le filtrat ammoniacal donne alors, avec l'ion baryum, un précipité de chromate. La limite de sensibilité est intermédiaire entre celle de l'expérience précédente et celle de la solution neutre

barytique. Or, en toxicologie, il existe toujours du calcium en présence de baryum, cette présence est donc ici favorisante.

Mais l'expérience nous a montré qu'en réalité l'action perturbatrice de l'acide phosphorique était considérablement exagérée à cause des trop fortes doses de cet acide

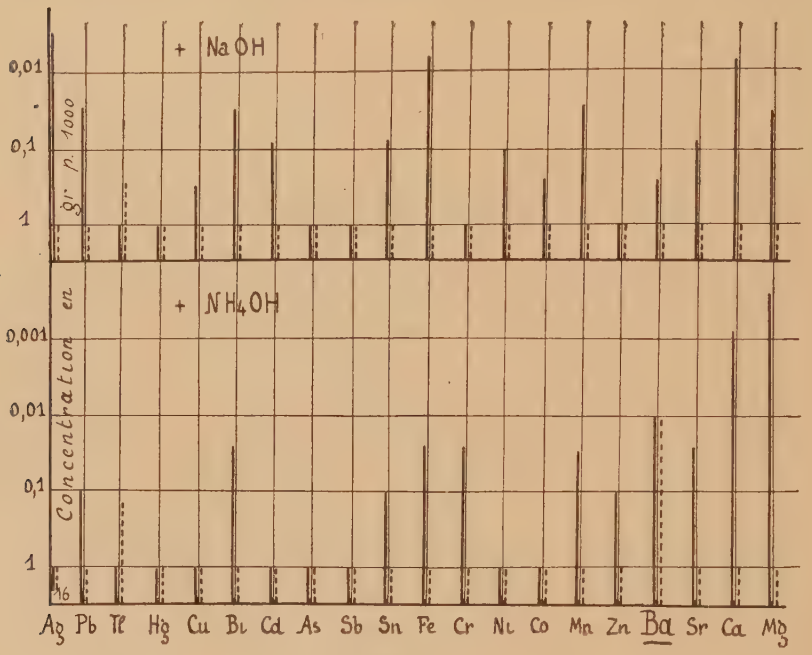

Fig. 16.

——— Limite de précipitation par l'alcali seul.
..... Limite de précipitation du chromate après action de l'alcali.

mises en jeu. Si on prend la précaution de maintenir une durée de pyrogénation suffisante (trois heures), à une température voisine de 650°, la quantité résiduelle d'acide phosphorique ne gêne nullement la précipitation chromique. Ce point était toutefois capital à préciser.

II. — Essai de dosage du baryum sur un liquide de destruction ultérieurement enrichi en baryum

Le protocole suivi fut le suivant : des organes (foie, intestin, rein, cerveau provenant de viandes saisies à l'abattoir) furent détruits selon la technique de Deniges, jusqu'à obtention de la phase sulfurique (phase I) dont le volume fut complété au 1/15e du poids des organes mis en jeu, avec de l'acide sulfurique pur.

A un volume sulfurique représentant 100 g. d'organes, une quantité connue de baryum fut ajoutée sous forme d'une solution titrée de chlorure. Le mélange fut porté une demi-heure à l'ébullition sulfurique puis refroidi et hydraté à 100 ml. Le précipité recueilli par centrifugation fut soumis à la fusion phosphorique, et le résidu de pyrogénation hydrolysé en milieu chlorhydrique, alcalinisé et traité au chromate. Le chromate de baryum recueilli et lavé fut dosé par une des techniques précédemment exposées.

Voici ci-dessous quelques résultats obtenus :

Quantité de Ba ajouté	Technique de dosage	Ba retrouvé
25 mg.	1° Iodométrie	24,1
	2° D. P. C.	23,2
	3° Ac. perchromique	21,0
4 mg.	1° Iodométrie	4,15
	2° D. P. C.	4,36
	3° Ac. perchromique	3,8
500 mcg.	D. P. C.	280 - 260 - 230 mcg.
250 mcg.	D. P. C.	50 - 10 - 30 mcg.
100 mcg.	D. P. C.	0 - 0 - 0
50 mcg.	D. P. C.	0 - 0 - 0

Observations. — La quantité de baryum ajoutée au liquide de destruction est pratiquement retrouvée lorsqu'elle est supérieure au mg.

Pour les doses inférieures au mg., au contraire, on observe

un déficit constant voisin de 250 mcg. Cette valeur correspond donc à la limite minima décelable. Ce fait s'explique aisément. En effet, nous avons établi que la solubilité du sulfate de baryum dans un milieu sulfurique titrant entre 5 et 10 p. 100 de SO_4H_2 est de l'ordre du mg. (nous n'avons pu la définir pondéralement avec plus de précision). Nous la retrouvons ici indirectement, exprimée en baryum, égale au quart de mg.

Donc, le dosage du baryum sur le précipité obtenu par hydratation de la phase finale sulfurique ne peut aboutir à plus de précision. C'est la raison pour laquelle nous avons repris la technique sur le résidu d'évaporation de la phase sulfurique pure, mais nous nous sommes heurtée à des difficultés provenant de l'ancienneté des liqueurs de destruction dans lesquelles le sulfate de calcium était intégralement transformé en anhydrite, à des doses telles que la fusion phosphorique se fit dans de très mauvaises conditions. Préférant la solution de facilité de la première technique, nous avons abandonné momentanément ces recherches.

III. — Dosage du baryum sur des organes d'animaux intoxiqués expérimentalement par des sels de ce métal

Quatre cobayes furent nourris avec du son humidifié par une solution à 10 p. 100 de Cl_2Ba et enrichi, en outre, par une très forte dose de carbonate de baryum. Les animaux succombèrent au bout de cinquante-six heures environ. Les autopsies furent pratiquées et les principaux organes recueillis. Ceux de faible poids, tels que le cœur, poumons, etc. furent associés dans les mêmes opérations de minéralisation.

Le dosage du baryum fut effectué en suivant le protocole schématique ci-après, sous forme de tableau.

Liquide de destruction nitrosulfurique :
100 ml. = 100 g. d'organes (vingt-quatre heures au repos)
+
centrifugation

liquide

précipité traité par :
fusion phosphorique (trois heures)
suivie d'une hydrolyse avec :
ClH ..... 15 ml.
+ H_2O ..... 200 ml.
et d'une filtration (si nécessaire).

Précipité A

soumis à la fusion alcaline + dosage pondéral sous forme de sulfate de baryum (voir avant-propos pour les détails)

Filtrat B (complété à 200 ml.).

(C) (sur 180 ml.) : dosage précédent du Ba sous forme de sulfate

(sur 20 ml.) : alcalinisation par NH_4OH + CrO_4K_2 + CO_3Ca

Centrifugat D

précipitation du Ba par SO^{4--} et dosage pondéral.

Précipité dissous dans 50 ml. de ClH au 1/20e + dosage de CrO^{4--} par :

iodométrie (sur 25 ml.)

ou la D. P. C. (sur dilution allant de 1/10 à 1/500)

ou anh. perchromique (sur 1 ml.)

Nota. — L'étude du précipité A est destinée à vérifier l'intégralité de la transformation du sulfate de Ba en phosphate; celle du centrifugat D, l'intégralité de la précipitation du Ba sous forme de chromate. Le dosage pondéral, dans le filtrat C, sert de test de référence pour les doses importantes de Ba.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau ci-contre :

Observations. — Il ressort de ces résultats les constatations suivantes :

1° Les résultats obtenus par iodométrie sont pratiquement superposables à ceux obtenus par précipitation sulfurique; pourtant, les dosages iodométriques demandent des quantités dix fois plus faibles d'organes. D'où un avantage dans la rapidité de la destruction. Ils peuvent être effectués sur des poids de l'ordre de 5 g.

2° Malgré les dilutions allant jusqu'au 1/500e, les dosages à la D. P. C. donnent des valeurs absolument comparables quoique toujours légèrement supérieures aux valeurs obtenues par le sulfate de baryum. Cette méthode nécessite des poids infimes d'organes, de l'ordre de quelques centigrammes seulement.

3° On est frappé de la quantité considérable de baryum retrouvée dans les organes et, en particulier, dans le rein, en comparaison des chiffres obtenus par la méthode de Barthe, après fusion alcaline (signalée dans l'avant-propos). L'intoxication que nous avons effectuée a été, il est vrai, suraiguë.

4° La fusion phosphorique transforme totalement le sulfate de baryum en phosphate, comme le démontre l'étude du précipité A.

5° L'insolubilisation du baryum par le chromate est également totale, comme le démontre l'étude du filtrat D.

6° Le calcium n'interfère jamais avec le baryum.

	Poids des organes (en g.)	Dosage iodométr. (en mg. Ba)	Dosage pondéral en mg. de Ba sur le liquide C	D. P. C. (en mg. Ba)	Anhydride perchromique (en mg. Ba)	Précipité A	Filtrat D
Rein n° 8.....	24	198	»	197	195	»	»
Cœur n° 4.....	17	33,6	»	36,8	»	»	»
Foie n° 2.....	60	43,2	»	59	»	»	»
Poumon n° 8.....	32	23,4	»	26,7	»	»	»
Foie n° 2.....	48	3,6	»	5	»	»	»
Estomac	95	89,6	91, 7	92	»	< 1 mg.	0
Estomac	60	60,6	62,0	65	»	0	0
Estomac	83	84,6	82,1	82	»	0	0
Estomac	72	117	116,6	125	120	0	0
Intestin	55	28,8	26,9	31	»	0	0
Intestin	80	45	47,6	52	40	0	0
Intestin	57	»	21,7	»	»	»	»
Intestin	51	34,2	34,5	36	»	0	0

7° Nous n'avons pas utilisé le dosage au réactif hydrostrychnique, en raison de son manque de spécificité (les traces d'ion Fe III pourraient perturber les résultats).

8° Une objection est toutefois à faire : nous n'avons étudié ici que le précipité provenant de la phase II du liquide de destruction. Donc, nous avons dosé uniquement le sulfate de baryum insolubilisé lors de l'hydratation du résidu sulfurique pur de la minéralisation. Il nous apparaît que la technique que nous mentionnons peut être appliquée intégralement avec succès au résidu d'évaporation de l'acide sulfurique provenant de la destruction. Nous nous proposons de vérifier ce point dans un travail ultérieur.

En conclusion, nous pouvons dire que, grâce à la technique que nous avons mise au point, on peut, à partir du liquide de destruction obtenu par la technique nitrosulfurique de Deniges, caractériser et doser aisément le baryum par fusion phosphorique suivie d'hydrolyse et de précipitation chromatée de ce métal en milieu ammoniacal.

L'insolubilisation du sulfate, d'une part, et la précipitation du baryum sous forme de chromate, d'autre part, sont un « double filtre » qui rend notre réaction spécifique de ce métal, même vis-à-vis du thalium.

La technique proposée n'est ni plus longue ni plus délicate que celle de la plupart des autres métaux toxiques.

CONCLUSIONS

Après avoir rappelé dans l'avant-propos la technique classique du dosage toxicologique du baryum et l'avoir appliquée à des organes provenant d'animaux intoxiqués expérimentalement par ce métal, nous en avons effectué la critique. Les constatations que nous avons faites nous ont conduite à l'étude dont les résultats sont exposés dans les quatre chapitres de ce travail.

La technique toxicologique que nous proposons est essentiellement basée sur l'étude analytique de l'insolubilité des sulfate et chromate de baryum et sur l'ionisation du baryum, combiné sous forme de sulfate.

Le chapitre I est consacré à l'étude de la solubilité physique du sulfate de baryum dans des liquides aqueux sulfuriques. Nous avons déterminé pondéralement la courbe de solubilité de ce sulfate en fonction de la concentration en acide sulfurique du milieu, sur des dilutions de solutions saturées d'acide sulfurique pur. Cette solution saturée fut obtenue à la température d'ébullition de l'acide sulfurique, c'est-à-dire dans des conditions comparables à celles où le sulfate de baryum se forme lors de la destruction nitro-sulfurique. Une étude identique fut effectuée pour le sulfate de calcium, ainsi que pour les sulfates de strontium et de plomb.

Les résultats obtenus nous ont montré que la solubilité du sulfate de baryum n'est pas négligeable dans les conditions d'obtention du liquide final de la destruction nitro-sulfurique. L'emploi de cette technique de minéralisa-

tion entraîne obligatoirement la transformation de tout le baryum en sulfate. La présence concomitante de calcium sous la même forme interdit l'emploi de cette réaction à des fins de diagnose ou de dosage.

Par suite, la seule solution logique qui s'offrait à nous était d'ioniser le baryum et le calcium afin de pouvoir leur appliquer des réactions distinctives ioniques. Nous avons eu la bonne fortune de trouver que *l'acide phosphorique, à la température du rouge, transforme totalement ces sulfates insolubles en dérivés métaphosphoriques, aisément hydrolysables en phosphates en milieu chlorhydrique.*

Dans ce milieu acide, l'ion sulfurique est capable de reprécipiter intégralement le baryum initial sous forme de sulfate; *le calcium demeure en phase liquide lorsque sa concentration est inférieure aux limites que nous avons définies.*

Cette propriété est primordiale au point de vue toxicologique, car elle permet, d'une part, l'ionisation intégrale du baryum et, d'autre part, sa séparation absolue du calcium qui l'accompagne toujours en toxicologie.

Mais, quelle que soit la sensibilité de la réaction au sulfate de baryum, il n'en est pas moins vrai que sa spécificité est contestable dans la diagnose de ce métal. Il nous apparaît dangereux d'affirmer qualitativement et quantitativement la présence de baryum dans un milieu, à la seule vue d'un précipité blanc obtenu par action de l'acide sulfurique. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris la recherche d'un ion différent, aisément dosable, donnant avec le baryum une combinaison aussi sensible et aussi spécifique que possible. *L'action du chromate de potassium en milieu alcalin nous a semblé répondre aux conditions requises.*

Nous avons déterminé la spécificité de la réaction vis-à-vis de tous les cations usuels et toxiques, et établi les limites dans lesquelles l'alcali seul entraîne la précipitation de l'hydroxyde de baryum.

Seul le thalium est capable de perturber les résultats

dans les conditions que nous avons précisées. Mais, si on passe, au préalable, par l'intermédiaire du sulfate, la réaction est absolue. La limite ultime de précipitation du chromate de baryum en milieu ammoniacal, dans les conditions que nous avons définies, est de 8/100e de mcg. par ml., donc très nettement supérieure à celle du sulfate.

L'alcali, utilisé seul, dans les mêmes conditions, insolubilise seulement le baryum lorsque ce dernier existe à des taux supérieurs à 0,10 g. p. 1.000. *La précipitation par le chromate alcalin ne peut donc être utilisée que pour les concentrations en ce métal comprises entre 100 mg. et 80 mcg. par litre,* qui correspondent parfaitement aux conditions toxicologiques de recherche de ce métal.

Ces données établies, nous avons étudié la composition chimique du chromate de baryum obtenu.

L'expérience a montré que le chromate de baryum répond effectivement à la formule CrO_4Ba. Le dosage du baryum peut donc être effectué indirectement en dosant l'anion CrO_4 ou son groupe de transformation en milieu acide Cr_2O_7. Pour arriver à ce but, il est nécessaire d'éliminer rigoureusement l'excès de chromate alcalin ayant servi à la précipitation. Or, nous avons constaté que le chromate de baryum est très légèrement soluble dans les eaux de lavage, lorsque ces dernières sont constituées par de l'eau ammoniacale au dixième. Ce fait aurait enlevé toute précision au dosage du baryum portant sur quelques mcg. L'étude de différents milieux de lavage nous a montré que l'ammoniaque au demi ou l'alcool à 60° ammoniacal répond parfaitement au but cherché. En outre, nous avons montré qu'il est nécessaire d'ajouter, lors des centrifugations, une quantité déterminée des générateurs de CO_3Ca, afin d'éviter les pertes mécaniques de chromate insoluble, lors des décantations.

En résumé, la technique générale suivante a été adoptée :

Précipitation de l'ion baryum en milieu ammoniacal à 10 p. 100, par un excès de solution saturée de chromate de

potassium; addition en quantités déterminées de solutions de CO_3Na_2 et de Cl_2Ca, comme générateurs de CO_3Ca; centrifugation, lavage du culot à quatre reprises, par de l'eau ammoniacale au demi. On obtient ainsi quantitativement le baryum sous forme de CrO_4Ba.

Il restait encore à doser le groupement CrO_4 afin de pouvoir définir la quantité de baryum mise en jeu. Pour cela, nous avons utilisé différentes techniques, soit classiques, soit adaptées par nous :

a) Dosage pondéral sous forme de sulfate de baryum;

b) Dosage iodométrique au moyen d'une solution de $S_2O_3Na_2$ 0,02 N. Cette technique convient parfaitement pour les doses de SO_4Ba supérieures à 250 mcg. dans l'échantillon étudié;

c) Dosage colorimétrique à la diphényl-carbazide (D.P.C.), méthode excessivement sensible, dont la limite de sensibilité est de 3/100^e de mcg. de baryum par ml. de la prise d'essai. La zone de proportionnalité de lecture s'étend de 0,03 à 5 ou 6 mcg. par ml. Pour mettre cette technique en jeu, il suffit de dissoudre le culot de centrifugation dans 10 ml. de ClH au 1/10^e, d'additionner le mélange du réactif alcoolique à la D. P. C. et d'effectuer la comparaison colorimétrique avec la courbe étalon. Cette technique convient surtout aux très faibles doses de baryum;

d) Dosage colorimétrique à l'acide perchromique donnant une coloration bleue stable. On l'effectue en dissolvant le culot de centrifugation dans 1 ml. d'une eau chlorhydrique au minimum d'acidité, additionnée en proportion convenable d'acétone et de perhydrol. La teinte obtenue est comparée colorimétriquement à celle donnée par des tubes étalons préparés extemporanément dans les mêmes conditions opératoires. Cette technique donne d'excellents résultats pour les quantités de baryum en expérience supérieures à 50 mcg.;

e) Dosage colorimétrique au réactif hydrostrychnique de

Deniges. On obtient une coloration rose d'une sensibilité comparable à celle de la D. P. C. La technique, très simple, consiste à ajouter au culot de centrifugation le réactif convenablement dilué et récemment préparé. Nous n'avons pas utilisé cette technique dans nos recherches toxicologiques, car la réaction n'est pas spécifique de l'ion CrO_4; la moindre trace d'ion Fe^{++} perturbe les résultats. En outre, pour donner toute son exactitude et effacer les erreurs provenant de la variation obligatoire du réactif, elle nécessite, pour chaque dosage, la préparation d'une gamme étalon examinée rigoureusement dans les mêmes temps opératoires.

Nous avons appliqué ces résultats à des fins toxicologiques : d'abord sur des liquides de destruction sulfonitriques, additionnés ultérieurement de baryum; ensuite sur des organes d'animaux intoxiqués expérimentalement par des sels de baryum.

Le protocole suivi fut le suivant : le liquide de destruction, amené par dilutions aqueuses à un volume tel que 1 ml. corresponde à 1 g. d'organe, est abandonné vingt-quatre heures à la précipitation. Le culot recueilli contient le sulfate de baryum insolubilisé, souillé en particulier de sulfate de calcium. Ce précipité est soumis à la fusion phosphorique; on effectue ensuite, sur le résidu, une hydrolyse chlorhydrique. On obtient ainsi une solution acide de phosphate de baryum et de calcium.

Dans le cas d'une forte teneur en baryum, l'addition d'ion SO_4 entraîne uniquement la précipitation du sulfate de baryum que l'on recueille et que l'on pèse.

Dans le cas d'une faible teneur en baryum, on alcalinise le milieu par l'ammoniaque et on l'additionne de chromate alcalin en excès. Le chromate de baryum insolubilisé est recueilli et convenablement lavé, puis dosé par une des méthodes sus-exposées. Cette dernière est choisie en fonction de l'intensité de la précipitation, de manière à se trouver dans sa zone de maximum de sensibilité.

Cette technique nous a donné d'excellents résultats, mais

pour atteindre son maximum de sensibilité, il y aurait lieu de l'appliquer directement au résidu sec d'évaporation sulfurique du liquide de destruction.

Signalons, enfin, pour terminer, que la fusion phosphorique peut sans aucun doute être également appliquée aux sulfates de plomb et de strontium, ce qui pourrait faciliter la recherche toxicologique de ces deux métaux.

BIBLIOGRAPHIE

1. Melcher. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 50.
2. Fresenius. — *Lieb. Ann.*, 1846, **59**, 120.
2 bis. Fresenius & Hintz. — *Z. anal. chem.*, 1910, **35**, 170.
3. Bottger 128. — *Z. Physik Chem.*, 1903, **46**, 521; 1906, **56**, 83.
4. Karaoglanoff. — *Z. analyt.*, 1917, **56**, 225.
5. Hollemann. — *Z. Physik. Chem.*, 1893, **12**, 125-131.
6. Kuster. — *Z. anorg. Chem.*, 1896, **12**, 261.
7. Hulett. — *Z. Physik. Chem.*, 1901, **37**, 385.
8. Kolrausch & Rose. — *Wiedm. Ann.*, 1893, **50**, 127.
9. Varenne & Pauleau. — *C. R.*, 1881, **93**, 1016.
10. Garside. — *Chem. News.*, 1875, **31**, 245.
11. Struve. — *Z. anal. chem.*, 1870, **9**, 34.
12. Selleck. — *Pogg. Ann.*, 1868, **133**, 137.
13. Schultz. — *Ann. Phy. Chem. Pogg.*, 1868, **133**, 137.
14. Lies-Bodart & Jacquemin. — *C. R.*, 1858, **46**, 1206.
15. Berzelius. — *Lieb. Ann.*, 1843, **46**, 241.
16. Schulze. — *Pogg. Ann.*, 1868, **133**, 137.
17. Boehm. — *Chem. Ztg.*, 1929, **53**, 323.
18. Cobenzyl. — *Chem. Ztg.*, 1926, **50**, 168.
19. Baxter. — *Trans. Roy. Soc. Canada*, 1913, **7**, 208.
20. Kendall & Davidson. — *J. Am. Soc.*, 1921, **43**, 979.
21. Weimarn. — *Z. Koll.*, 1911, **8**, 24.
22. Volchonsky. — *J. Soc. Phys. Chem. russe*, 1910, **42**, 1180.
23. Feld & Riesenfeld. — *Z. electrochem.*, 1920, **26**, 286.
24. Brandes. — *Archiv. Apothekerver.*, 1830, **33**, 61.
25. Fresenius. — *Liebigs Ann.*, 1846, **58**, 120.
26. Kolrausch. — *Zeit. Physik. Chem.*, 1905, **50**, 355; 1908, **54**, 129.
27. Wolfmann. — *Oesterr. Z. Zuckerind*, 1897, **25**, 986.
28. Struve. — *Z. Anal. Chem.*, 1870, **9**, 34.
28 bis Garside. — *Chem. News.*, 1875, **31**, 245.
29. Schultz. — *Ann. Phys. Chem. Pogg.*, 1868, **133**, 137.
30. Andrews. — *Phil. Mag.* (2), 1830, **7**, 406.
31. Varenne & Pauleau. — *C. R.*, 1881, **93**, 1016.
32. Hulett & Allen. — *J. Am. Soc.*, 1902, **24**, 667.

33. Hall, Robb & Coleman. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 360.
34. Partridge & White. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 360.
35. Chassevent. — *Am. Chim.* (10), 1926, **6**, 272.
36. Struve. — *Z. Chem. Pharm.* (2), **5**, 324; *Z. Anal. Chem.*, 1870, **9**, 34.
37. Gaubert. — *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 1909, **32**, 139.
38. Mac-Caleb. — *Am. Chem. J.*, 1889, **11**, 35.
39. Cameron & Breazeale. — *J. Phys. Chem.*, 1904, **7**, 571.
40. Seidel. — Solubilities, 2e édition, New-York, 1919 et 1928.
41. Kolrausch. — *Z. Physik. Chem.*, 1908, **64**, 129.
42. Mitchell. — 462 *J. Chem. Soc.*, 1926, **129**, 1333.
43. Hybrechts & Ramelot. — *Bull. Soc. Chim. belge*, 1927, **36**, 239.
44. Fresenius. — *Ann.*, 1876, **59**, 125.
45. Senhal. — Thèse Université Paris, 1909.
46. Hybrechts & Andrault de Langeron. — *Bull. Soc. Chim. belge*, 1930, **39**, 43.
47. Dibbitz. — *Z. anal. Chem.*, 1874, **13**, 137.
48. Beck (de) & Stegmüller. — *Arb. K. Gesund. Amt.*, 1910, **34**, 477.
49. Pleissner (de). — *Arb. K. Gesundheitsamt.*, 1907, **26**, 384.
50. Böttger. — *Z. Physik. Chem.*, 1903, **46**, 521.
51. Kolrausch. — *Z. Physik. Chem.*, 1868, **133**, 137.
52. Schultz. — *Ann. Physik. Chem.*, 1868, **133**, 137.
53. Donk. — *Chem. Weebl.*, 1916, **13**, 92.
54. Pleissner. — *Arb. K. Gesundheitsamt.*, 1907, **26**, 384.
55. Hybrechts & Ramelot. — *Bull. Soc. Chim. belge*, 1927, **36**, 239.
56. Senhal. — Thèse Université Paris, 1909.
57. Kendall & Davidson. — *J. Am. Soc.*, 1921, **43**, 984.
58. Frisak. — *Metal Erz.*, 1922, **19**, 200.
59. Ditz & Kanhaüser. — *Z. Anork. Chem.*, 1916, **98**, 128.
60. Oswald. — *J. Prakt. Chem.* (2), 1884, **29**, 49.
61. Allen & Johnston. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 558.
62. Kolthoff & Vogelenzang. — *Z. anal. Chem.*, 1919, **58**, 49.
63. Rose. — *Pogg. Ann.*, 1855, **95**, 108.
64. Piria. — *Il Cimento.*, 1847, **5**, 257.
65. Siegle. — *J. Prakt. Chem.* (2), 1884, **29**, 49.
66. Haslam. — *Chem. News.*, 1886, **53**, 87.
67. Gawalowsky. — *Z. Osterr. Apoth. Ver.*, 1900, **44**, 258.
68. Neumann. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 879.
69. Fresenius. — *Z. Anal. Chem.*, 1870, **9**, 62; 1891, **30**, 459.
70. Rohland. — *Z. Anorg. Chem.*, 1903, **35**, 194.
71. Jannasch & Richards. — *J. Prakt. Chem.* (2), 1889, **39**, 321.
72. Brouckère (de). — *Bull. Acad. Roy. belge* (5), 1927, **13**, 827.
73. Fraps. — *Am. Chem. J.*, 1902, **27**, 288.
74. Kuster. — *Z. Anorg. Chem.*, 1905, **43**, 348.

75. WHITE. — *Thorium and its Compounds, London*, 1912, **26.**
76. BERZELIUS. — *Ann. Chem. Phys.* (2), 1820, **14,** 374.
77. FRESENIUS. — *Z. anal. Chem.*, 1870, **9,** 62; 1891, **30,** 459.
78. MITTENTZWEY. — *J. Prakt. Chem.* (1), 1858, **75,** 214.
79. EHLERT. — Studien über Salzlösungen, Leipzig, 1909.
80. PHILLIPS. — *Chem. News.*, 1890, **62,** 239.
81. SALZER. — *Z. Anal. Chem.*, 1901, **20,** 218.
82. DOBBIN. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1901, **20,** 218.
83. PAXEDDU. — *Gaz. Chim. Ital.*, 1928, **58,** 59-103.
84. SCHEERER. — *J. Prakt. Chem.* (1), 1858, **75,** 113.
85. CARLES. — *J. Chim. Pharm.* (6), 1901, **13,** 562.
86. SENARMONT (DE). — *Ann. Chim. Phys.* (3), 1851, **32,** 156.
87. MARDEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38,** 310.
88. SPILLER. — *Chem. News.*, 1863, **8,** 280.
89. NICHOLS & THIES. — *J. Am. Soc.*, 1926, **48,** 302.
90. UNGER. — *Liebigs Ann.*, 1848, **67,** 65.
91. JACQUEMIN. — *C. R.*, 1858, **46,** 1164.
92. BOUSSINGAULT. — *C. R.*, 1874, **78,** 593.
93. HENGSEN. — *Ber.*, 1876, **9,** 1671.
94. MARINO. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1913, **43,** 416.
95. QUANTIN. — *C. R.*, 1888, **106,** 1074.
96. SESTINI. — *Ber.*, 1874, **7,** 1295.
97. VIOLI. — *Ber.*, 1877, **10,** 293.
98. SCHNECK & HAMMERSCHMIDT. — *Z. Anorg. Chem.*, 1933, **210,** 313.
99. GRUNEBERT. — *J. Prakt. Chem.* (1), 1853, **60,** 160.
100. LANSDORFF. — *Polyt. Zentr.*, 1868, 1507.
101. RIVIÈRE. — *Bull. Soc. Mulhouse*, 1866, **36,** 438.
102. SCHEURER-KESTNER. — *Bull. Soc. Mulhouse*, 1866, **36,** 418.
103. ROSE. — *Pogg. Ann.*, 1842, **53,** 537.
104. LENOIR. — *Wagners. Jahresb.*, 1867, 256.
105. ROSENTHIEHL. — *Bull. Soc. Mulhouse*, 1870, **49,** 129.
106. RICHARDSON. — *B. P.*, **255,** 167.
107. D'HEUREUSE. — *Pogg. Ann.*, 1847, **75,** 277.
108. MARTIN & FUCHS. — *Z. Anorg. Chem.*, 1922, **125,** 307.
109. CHARPY & JACQUÉ. — 266 *C. R.*, 1929, **188,** 473.
110. BHATT & WATSON. — *J. Indian Sc. A.*, 1928, **10,** 117.
111. MARCHAL. — *C. R.*, 1925, **181,** 784.
112. BERTHIER, *cf.* LEWIS & RANDALL. — *J. Am. Soc.*, 1921, **43,** 1112.
113. SCHEERER & DRECHSEL. — *J. Prakt. Chem.* (2), 1873, **7,** 69.
114. MEYERHOFFER. — *Z. Physik. Chem.*, 1921, **98,** 103.
115. RAMANN & SALLINGER. — *Z. Physik. Chem.*, 1921, **98,** 103.
116. PAWLOW. — *Koll. Zentr.*, 1921, **35,** 3.
117. BASCHILOW & SSOBOLEW. — *J. Chem. Ind.* (russe), 1927, **4,** 113.
118. TAMMANN & GARRE. — *Z. Anorg. Chem.*, 1925, **149,** 21-98.

119. Maddrell. — *An. Chim. Pharm. Liebig*, 1847, **61**, 61.
120. Fleitmann. — *Ann. Phys. Chem. Pogg.*, 1849, **78**, 255-358.
121. Lüdert. — *Z. Anorg. Chem.*, 1893, **5**, 15.
122. Schwartz. — *Z. Anorg. Chem.*, 1895, **9**, 249.
123. Lindbom. — *Ber. Ch. Pharm.*, 1875, **8**, 122.
124. Rose. — *Ann. Phys. Chem. Pogg.*, 1849, **76**, 16.
125. Riban. — *C. R.*, 1882, **95**, 1160.
126. Dervillée, Castagnou & Raveleau. — *Ann. Méd. Lég.*, 1948, **29**, 73; Raveleau (R.). — Thèse Médecine, Bordeaux, 1949.
127. *Bull. de la Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1950, **88**, 23.
128. Bujard. — Thèse Pharmacie, Bordeaux, 1949.

ERRATA

Page 5, tableau : *au lieu de* 0,24, *lire* 0,228.
— — : *au lieu de* 0,933, *lire* 0,233.
Page 17, 30e ligne : *au lieu de* mise, *lire* mis.
— 31e ligne : *au lieu de* elle est alors placée, *lire* il est alors placé.
Page 18, 21e ligne : *au lieu de* dilutions, *lire* dilution.
Page 19, 1re ligne : fermer la parenthèse après bouillant.
Page 23, graphique : pour 20 p. 100, *au lieu de* 0,0182, *lire* 0,0082.
Page 27, 33e ligne : *au lieu de* sa solubilité, *lire* la solubilité.
Page 33, 21e ligne : *au lieu de* Scheurer et Kestner, *lire* Scheurer-Kestner.
Page 49, tableau : remplacer les zéros par des guillemets.
Page 53, 2e et 4e lignes : *au lieu de* abcisse et ordonnée, *lire* abcisses et ordonnées.
Page 63, 23e ligne : *au lieu de* optima, *lire* optimum.
Page 64, 2e ligne : *au lieu de* acidité, *lire* acide.
Page 65, 14e ligne : *au lieu de a)* Soit, *lire* On peut.
Page 66, 35e ligne : *au lieu de* optima, *lire* optimum.
Page 79, 19e ligne : *au lieu de* CrO_4, *lire* CrO_4^{--}.
— 20e ligne : *au lieu de* Cr_2O_7, *lire* $Cr_2O_7^{--}$.
Page 81, 6e ligne : *au lieu de* CrO_4, *lire* CrO_4^{--}.
— 18e ligne : *au lieu de* dilutions aqueuses, *lire* dilution aqueuse.
Page 81, 27e ligne : *au lieu de* SO_4, *lire* SO_4^{--}.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER. — SOLUBILITÉ AQUEUSE ET SULFURIQUE DES SULFATES DE BARYUM, DE STRONTIUM, DE CALCIUM ET DE PLOMB. 5

Historique 5

I. — Solubilité du sulfate de baryum 5
II. — Solubilité du sulfate de strontium 9
III. — Solubilité du sulfate de plomb 10
IV. — Solubilité du sulfate de calcium 13
V. — Observations 15

Travaux personnels 17

I. — Principe de l'expérimentation 17
II. — Protocole 17
III. — Observations 20
IV. — Applications toxicologiques possibles des résultats précédents 26

CHAPITRE II. — ESSAIS DE SOLUBILISATION DU SULFATE DE BARYUM. 31

I. — Essais de solubilisation 31
II. — Essais de transformation par ionisation 33
III. — Protocole des expériences 35
IV. — Résultats 37

CHAPITRE III. — ESSAIS DE DOSAGE DE PETITES QUANTITÉS DE BARYUM SOUS FORME DE CHROMATE DE BARYUM 44

Etude de la réaction 44

I. — Limite de sensibilité de la réaction 44
II. — Spécificité de la réaction 45
III. — Protocole expérimental 47

Pages

Dosages 47

I. Dosage iodométrique 47

II. — Dosage à la diphényl-carbazide 50

III. — Dosage par le réactif hydrostrychnique 58

IV. — Dosage par la réaction à l'anhydride perchromique 63

V. — Conclusions 66

Chapitre IV. — Applications toxicologiques 67

I. — Détermination de l'influence de l'acide phosphorique du liquide d'hydrolyse du métaphosphate, sur la précipitation du chromate de baryum en milieu ammoniacal 68

II. — Essai de dosage du baryum sur un liquide de destruction ultérieurement enrichi en baryum. 71

III. — Dosage du baryum sur des organes d'animaux intoxiqués expérimentalement par des sels de ce métal 72

Conclusions 77

Bibliographie 83

Bordeaux. — Imp. E. Drouillard, place de la Victoire, 3.

QUESTION PROPOSÉE PAR LA FACULTÉ

LE BÉRYLLIUM EN CHIMIE ANALYTIQUE ET TOXICOLOGIE

Vu :
Le Doyen,
G. PORTMANN.

Vu, bon à imprimer :
Le Président,
R. CASTAGNOU.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 11 Mai 1951.
Le Recteur,
E. DELAGE.